

Dissertation

Elektrochemische Abwasserreinigung - Prozessentwicklung und industrielle Anwendung

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der technischen Wissenschaften

am Institut für
Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

in Zusammenarbeit mit
VTU Engineering GmbH

Betreuer:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Eingereicht von
Dipl.-Ing. Dieter Woisetschläger



Graz, Oktober 2012

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz und als Projektmitarbeiter bei der Firma VTU Engineering GmbH. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

dem Vorstand des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, die Erstbegutachtung, die richtungsweisenden Diskussionen zu unterschiedlichsten Themenstellungen sowie sein Engagement bei zahlreichen Kongressen und Vorträgen.

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler vom Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben, der die Zweitbegutachtung dieser Arbeit übernommen hat.

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfgang Bauer vom Institut für Papier-, Zellstoff- und Fasertechnik der Technischen Universität Graz, für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungssenates.

Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Koncar, Gründer der VTU Engineering GmbH, für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, sein Vertrauen und sein innovatives Handeln.

Dipl.-Ing. Thomas Berger, Dipl.-Ing.ⁱⁿ Birgit Kahsiovsky, Dipl.-Ing. Philipp Biegger und „cand.-Ing.“ Simon Haunerding für das Verfassen ihrer Diplomarbeiten, welche alle zum Entstehen dieser Dissertation beigetragen haben.

meinen Kollegen und Kolleginnen bei der VTU Engineering GmbH und der VTU Technology GmbH für das gute Arbeitsklima, die Unterstützung und ihre Hilfsbereitschaft; speziell Eva Maria Kreuzer, die maßgeblich bei der Durchführung der Laborversuche beteiligt war.

den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die zahlreichen Diskussionen und Unternehmungen.

Vielen Dank!

Graz, Oktober 2012

Dieter Woisetschläger

Für Renate und meine Familie

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, 01.10.2012

Woinhublänger Dieter

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, 01.10.2012

Woinhublänger Dieter

Kurzfassung

In der Abwasserreinigung werden unterschiedlichste Behandlungstechnologien eingesetzt, um Grenzwerte einhalten sowie gewünschte Wasserqualität erreichen zu können. Zur Entfernung von schwer abbaubaren organischen Substanzen in wässrigen Trägermedien sind weiterführende Oxidationsprozesse (Advanced Oxidation Processes - AOPs) notwendig, da die Abbauleistung von konventionellen Verfahren für diese Substanzklasse begrenzt ist. Die Integration von AOP-Technologien in bestehende und neue Abwasserbehandlungskonzepte stellt eine Herausforderung an die Prozessentwicklung dar. Besonders im Forschungsbereich der elektrochemischen Abwasserreinigung (EAOPs) wurden in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht, mit dem Ziel, ein universelles Behandlungsverfahren für persistente Wasserinhaltsstoffe zu entwickeln.

In dieser Arbeit wurden die verfahrenstechnischen Grundlagen der elektrochemischen Abwasserreinigung erarbeitet sowie die Anwendbarkeit dieser Technologie überprüft. Es erfolgte eine Festlegung der Bedingungen für die Maßstabsübertragung in den Pilotmaßstab und anschließend der Scale-up des Verfahrens. Anhand unterschiedlicher synthetischer und industrieller Abwässer wurden die Prozessverläufe beurteilt. Zudem wurde der Einfluss der Wassermatrix, der Betriebsparameter und der Materialien untersucht. Die bor-dotierte Diamantelektrode (BDD-Elektrode) erwies sich als die geeignetste Elektrode in Bezug auf Abbauleistung, Einsatzbereich und Stabilität. Mit dieser Elektrodenkonfiguration war es möglich unterschiedlichste Industrieabwässer zu reinigen. Problematische Wasserinhaltsstoffe wie 1,4-Dioxan oder Phenole sowie andere schwer abbaubare organische Substanzen konnten vollständig oxidiert oder entgiftet werden. Nebenreaktionen und die Bildung von Nebenprodukten aufgrund von Chlorid, Carbonat oder Ammonium wurden untersucht. Zusätzlich wurden die Auswirkungen von Feststoffablagerungen an den Elektroden und der Schaumbildung auf den Prozessverlauf bewertet.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine 14-fache Maßstabsvergrößerung des elektrochemischen Prozesses in den Pilotmaßstab durchgeführt. Insgesamt wurden zwei Elektrolysezellen mit je 1,05 [m²] BDD-Elektrodenfläche konstruiert, welche durch eine modulare Erweiterung mit bis zu 3,6 [m²] Anodenfläche pro Zelle ausgestattet werden konnten. Die Validierung des Scale-up erfolgte mit Industrieabwasser mit dem Ziel, eine Optimierung der Betriebsparameter und der Zellkonfiguration zu erreichen. Zudem wurde eine Reinigungsprozedur der Elektrolysezellen entwickelt, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten.

Anhand einer Wirtschaftlichkeitsbewertung wurden die Betriebs- und Investitionskosten der elektrochemischen Abwasserreinigung evaluiert. Haupteinflussgrößen waren einerseits die Zellspannung in Hinblick auf die Energiekosten und andererseits die BDD-Elektroden in Bezug auf die Investitionskosten. Die Erkenntnisse der Forschungsarbeiten bestätigen, dass die elektrochemische Abwasserreinigung eine zuverlässige Alternative zu anderen AOP-Verfahren ist.

Abstract

In the field of wastewater treatment many different technologies can be applied to achieve the desired water quality and to comply with required emission limits. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are used for the removal of persistent organic substances in wastewater effluents, due to the fact that the degradation power of conventional methods is limited for this class of constituents. The integration of AOPs into existing and new wastewater treatment concepts is a challenge for the process development in general. In recent years great progress has been made regarding the research of electrochemical wastewater treatment (EAOP) with the aim to develop a universal method for the treatment of persistent water constituents.

In this thesis, in a first step the principles of the electrochemical wastewater treatment were developed and the applicability of this technology was verified. In a second step, the conditions for the scale-up to pilot plant scale were defined and afterwards the scale-up of the whole process was implemented. The degradation trends were characterised by using synthetic and real wastewater effluents. Furthermore the influence of the water matrix, the operating parameters and the construction materials was analysed. The boron-doped diamond electrode (BDD-electrode) proved to be the most appropriate electrode regarding the degradation/oxidation power, the field of application and the stability. With this electrode configuration the purification of a wide variety of industrial wastewaters was possible. Problematic water constituents, such as 1,4-dioxane or phenols, and other persistent organic substances could be completely degraded or oxidized. Side reactions and the formation of side products due to chloride, carbonate or ammonium were examined. The effect of solid deposit on electrode performance and the formation of foam were evaluated as well.

Based on these results the design of an electrochemical treatment facility with a scale-up factor of 14 was realised. Two electrolysis cells were constructed, each with 1.05 [m²] electrode area, which could be expanded in a modular arrangement up to 3.6 [m²] anode area per cell. The verification of the scale-up was done using industrial wastewater with the aim of optimizing the operation parameters and the cell configuration. In addition a cleaning procedure of the electrolysis cells was developed in order to ensure stable operation.

Total costs of electrochemical wastewater treatment were evaluated with a detailed cost estimation of operation and investment costs. Two main factors turned out to be cost determining, the cell voltage in terms of energy costs and the BDD-electrode in relation to the investment costs. The results of the research activities confirm that the electrochemical wastewater treatment can qualify itself as a reliable technology.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Technologien zur Abwasserreinigung	3
2.1	Prozessentwicklung in der Abwasserreinigung	3
2.2	Advanced Oxidation Processes	5
3	Grundlagen.....	8
3.1	Elektrochemische Verfahren	8
3.1.1	Elektrolyse	8
3.1.2	Elektrodenkinetik	12
3.1.3	Leistungskenngrößen Elektrochemie	15
3.2	Photochemische Verfahren	16
3.2.1	Photochemie.....	16
3.2.2	Leistungskenngrößen Photochemie	18
3.3	Ozonierung	19
3.3.1	Ozon	19
3.3.2	Leistungskenngrößen Ozonierung	20
4	Analytik.....	21
4.1	Wasseranalytik Schnelltests	23
4.1.1	Photometer Küvettestests	23
4.1.2	Testpapiere, Teststäbchen mit Farbvergleich	24
4.2	TOC-Analyse.....	24
4.3	HPLC-Analyseverfahren	24
4.4	GC-Analyseverfahren.....	25
4.5	Atomabsorptionsspektrometrie	26
4.6	Titration.....	26
4.7	Multiparameter-Messgeräte Thermo Scientific	27
4.8	Wasserstoffperoxid-Messgerät ProMinent.....	27
5	Versuchsanlagen	28
5.1	Laboranlagen.....	28
5.1.1	Elektrochemische Versuche	28
5.1.1.1	Anodische Oxidation von Abwasser	29
5.1.1.1.1	Aufbau Elektrolysezelle I	31

5.1.1.1.2	Aufbau Elektrolysezelle II	32
5.1.1.1.3	Aufbau Elektrolysezelle III	33
5.1.1.2	Insitu H ₂ O ₂	34
5.1.1.2.1	Batch-Betrieb Insitu H ₂ O ₂ I	34
5.1.1.2.2	Kontinuierlicher Betrieb Insitu H ₂ O ₂ II	35
5.1.2	Photochemische Versuche	37
5.1.3	Ozonierung	39
5.2	Pilotanlagen.....	41
6	Systematik der Technologie- und Prozessentwicklung	44
6.1	Anodische Oxidation im Referenzsystem Glukose/Wasser.....	44
6.1.1	Direkte und indirekte Oxidation	44
6.1.2	Elektrochemische Oxidation von organischen Schadstoffen an BDD-Anoden	48
6.1.3	Modellierung der elektrochemischen Oxidation	51
6.1.3.1	COD / ICE Modell	51
6.1.3.2	Modellierung bei unterschiedlichen Stromdichten	53
6.1.4	Anodenmaterialien für die Oxidation von organischen Substanzen.....	56
6.1.5	BDD Elektroden	59
6.1.5.1	BDD – HFCVD / PACVD Filmelektrode.....	61
6.1.5.2	Dreidimensionale BDD-Filmelektrode	63
6.1.5.3	BDD-Partikelelektrode	67
6.2	Abbauverhalten von organischen Modellsubstanzen	69
6.3	Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Oxidation	73
6.3.1	Chlorid	73
6.3.2	Carbonat.....	75
6.3.3	Ammoniak/Ammonium	77
6.4	Auswirkungen elektrochemischer Nebenreaktionen.....	80
6.4.1	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX).....	80
6.4.2	Kalkablagerungen an den Elektroden	83
6.4.3	Schaumbildung	85
6.5	Technologie- und Prozessvalidierung.....	86
6.5.1	Abwasser aus der pharmazeutischen Industrie; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan	86
6.5.2	Abwasser von einem Produktionsbetrieb; Zielsubstanz: Phenol	88
6.5.3	Abwasser aus der Textilindustrie; Ziel: Entfärbung	90
6.5.4	Abwasser aus der chemischen Industrie; Ziel: CSB-Reduktion	92
6.5.5	Abwasser aus der Papierindustrie; Zielsubstanz: Bisphenol S/Bisphenol A.....	94
6.5.6	Abwasser aus der chemischen Industrie; Zielsubstanz: AOX.....	96
6.5.7	Sickerwasser von einer Restmülldeponie; Ziel: CSB-Reduktion.....	98
6.6	AOP – Verfahrensvergleich	101
6.6.1	UV/H ₂ O ₂ – Photochemische Oxidation.....	101
6.6.1.1	Synthetisches Abwasser; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan.....	103
6.6.1.2	Realabwasser; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan.....	109
6.6.2	Ozonierung von Realabwasser; Zielsubstanz Phenol.....	115

6.7	Insitu H₂O₂ Generierung	119
6.7.1	Elektrolyseparameter.....	121
6.7.2	Elektrodengeometrie und Porendichte.....	125
7	Prozesskonfiguration: Zellkonstruktion und Scale-up	129
7.1	Einflussfaktoren auf die Elektrolyse	129
7.1.1	Spezifische Leitfähigkeit Elektrolyt.....	129
7.1.2	Elektrodenpalt.....	133
7.1.3	Leitfähigkeit Elektrodenmaterial / Einfluss Turbulenzpromotor.....	135
7.2	Scale-up von Elektrolysezellen	138
7.2.1	Konstruktion Prototyp.....	140
7.2.1.1	Machbarkeitsstudie / Lösungsfindung.....	141
7.2.1.2	Materialien.....	147
7.2.1.3	Fertigung Funktionsprototypen.....	149
7.2.1.3.1	Aufbau seitliche Kontaktierung.....	149
7.2.1.3.2	Aufbau Kopfkontaktierung.....	151
7.2.2	Funktionstest seitliche Kontaktierung.....	155
7.2.3	Funktionstest Kopfkontaktierung.....	157
7.3	Case Study I: Pilotierung Phenolabwasser	160
7.3.1	Vergleich Labor-/Pilotanlage, Variation Stromdichten.....	161
7.3.2	Verkalkung Elektroden, Reinigungsprozess.....	163
7.3.2.1	Einfluss Zink-Opferanode.....	164
7.3.2.2	Abgaszusammensetzung.....	168
7.3.3	Elektrochemische Oxidation von phenolhaltigem Abwasser.....	169
7.4	Case Study II: Pilotierung Deponiesickerwasser	172
7.4.1	Anodische Oxidation von Rohabwasser.....	173
7.4.2	Verfahrenskombination: chemische Fällung/EAOP/Aktivkohleabsorption.....	177
7.4.3	Verfahrenskombination im Pilotmaßstab.....	181
7.4.3.1	Verfahrensbeschreibung.....	181
7.4.3.2	Bewertung Verfahrenskombination.....	185
8	Wirtschaftlichkeit EAOP	188
8.1	Betriebskosten	190
8.1.1	Einfluss Stromdichte, Zellwiderstand.....	190
8.1.2	Einfluss CSB-Fracht.....	193
8.1.3	Ladungseintrag bei der elektrochemischen Behandlung von Realabwasser.....	195
8.2	Investitionskosten	197
8.3	Kostenoptimierung	199
9	Zusammenfassung	202
10	Symbole und Abkürzungen	V
11	Referenzen	VIII

12	Veröffentlichungen	XVIII
13	Anhang	XXI
	Anhang A: Systematik der Technologie- und Prozessentwicklung	XXI
	Anhang B: Prozesskonfiguration: Zellkonstruktion und Scale-up.....	LXVIII
	Anhang C: Verwendete Chemikalien.....	XC
	Anhang D: Fließschema Pilotanlage	XCV

1 Einleitung

Die Bereitstellung von sauberem Trinkwasser ist weltweit ein umweltpolitisches Thema. Einerseits muss die Verfügbarkeit von Wasser für die Bevölkerung eines Landes oberste Priorität haben. Andererseits fällt aufgrund der steigenden Bevölkerungsdichte in Ballungszentren und der global voranschreitenden Industrialisierung mehr verschmutztes Abwasser an. Diese Gegebenheit und die fortlaufenden Verschärfungen der Grenzwerte für problematische Abwasserinhaltsstoffe zur Anhebung der Wasserqualität, stellen immer neue Herausforderungen an Technologien zur Aufbereitung von Abwasserströmen.

1.1 Problemstellung

Speziell schwer abbaubare organische Substanzen stellen eine problematische Schadstoffklasse im Abwasser dar. Dazu zählen Pestizide, Herbizide und Fungizide, welche häufig in der Landwirtschaft eingesetzt werden und durch Regen oder Bewässerung aus dem Boden ausgewaschen werden. Eine Vielzahl von Industriechemikalien und Pharmazeutika sind ebenfalls nur bedingt oder nicht in konventionellen Kläranlagen abbaubar. Ohne entsprechende Abwasserbehandlung kann es zu einer Anreicherung dieser Substanzen in der Umwelt kommen. Die schädlichen Auswirkungen dieser toxischen, mutagenen oder endokrinen Stoffe auf Menschen, Tiere und Pflanzen können enorm sein. Zudem sind Langzeitschäden durch belastetes Abwasser in der Regel nicht abschätzbar.

Die Entfernung von schwer abbaubaren Substanzen aus Abwässern erfordert besondere Behandlungsmethoden. Häufig kommen Oxidationsprozesse, welche unter dem Begriff Advanced Oxidation Processes – AOPs zusammengefasst werden können, zum Einsatz. Durch das Bereitstellen von Oxidationsmitteln können organische Wasserinhaltsstoffe aus den belasteten Abwässern entfernt werden. Abhängig von der eingesetzten Technologie werden umweltgefährdende Substanzen entweder soweit abgebaut, dass eine biologische Behandlung möglich ist, oder es wird eine vollständige Mineralisation zu Kohlendioxid angestrebt. In der Regel werden bei AOP-Verfahren Substanzen mit hohem Oxidationspotential (Hydroxylradikale, Ozon, Wasserstoffperoxid) generiert. Dies kann mit elektrochemischen, photochemischen oder katalytischen Verfahren erfolgen.

Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) wurden in den letzten Jahrzehnten nur selten in der Abwasserreinigung eingesetzt. Aufgrund der komplexen Reaktionsmechanismen elektrochemischer Reaktionen und dem Mangel an der großtechnischen Verfügbarkeit der notwendigen Elektroden, beschränkte sich die elektrochemische Abwasserreinigung auf Spezialanwendungen. Erst in den letzten Jahren konnten durch verstärkte Forschungstätigkeit im Bereich der Prozess- und Materialentwicklung Verfahren für universelle Einsatzbereiche entwickelt werden. Die Maßstabsvergrößerung in den industriellen Maßstab ist der nächste Schritt, um elektrochemische Verfahren für industrielle Abwässer am Markt anbieten zu können.

1.2 Zielsetzung

Die Ziele dieser Arbeit sind, einerseits die verfahrenstechnischen Grundlagen der elektrochemischen Abwasserreinigung zu erarbeiten und andererseits die Reaktionsmechanismen zu klären. Zudem soll diese Technologie auf deren Anwendbarkeit geprüft und die daraus abzuleitenden prozesstechnischen Merkmale sowie die Bedingungen für die Maßstabsübertragung festgelegt werden.

Anhand verschiedener synthetischer Abwässer und Realabwässer soll der Prozessverlauf beurteilt werden. Im Labormaßstab werden der Einfluss der Wassermatrix, der Betriebsparameter und der Materialien auf die Oxidation untersucht. Zudem sollen die limitierenden Faktoren des Verfahrens bestimmt und Lösungsansätze für störende Komponenten erarbeitet werden. Zur Bewertung elektrochemischer Verfahren sind Vergleichsversuche mit anderen AOP-Verfahren durchzuführen. Basierend auf diesen Resultaten werden die verschiedenen Behandlungsmethoden bewertet.

Aufbauend auf den Laborergebnissen soll eine Maßstabsvergrößerung des elektrochemischen Prozesses in den Pilotmaßstab vollzogen werden. Die Konstruktion und die Fertigung der Bauelemente sind im Großmaßstab so auszuführen, dass diese in einem industriellen Maßstab eingesetzt werden können. Die benötigte Oxidationsleistung und Elektrodenfläche sollen durch eine Vervielfachung einzelner Module erreicht werden. Nach Fertigstellung der Pilotanlage werden Realabwässer bei unterschiedlichen Betriebsparametern elektrochemisch behandelt. Diese Ergebnisse sollen als Grundlage dienen, um den Schadstoffabbau, die Beständigkeit der Komponenten und die Verfügbarkeit der Anlage im Großmaßstab bewerten zu können. Anhand einer Wirtschaftlichkeitsbewertung werden die Betriebs- und Investitionskosten kalkuliert und eine Minimierung der Gesamtkosten angestrebt.

2 Technologien zur Abwasserreinigung

Die Aufgabe der Abwasserreinigung ist es, zuverlässig und wirtschaftlich unerwünschte Schmutzstoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Dies bedeutet, dass Abwasserreinigungsanlagen eine hohe Verfügbarkeit von nahezu 100 [%] aufweisen müssen und die Behandlungskosten in Bezug auf Betriebs- und Investitionskosten möglichst günstig sein sollen. Als unerwünschte Schmutzstoffe galten aus historischer Sicht zuerst Stoffe, welche die Gewässer verschlammten (Sedimente), dann biologisch abbaubare organische Substanzen, danach anorganische Substanzen (Ammonium, Phosphor, Nitrat) und heute zählen zu diesen Stoffen persistente organische Substanzen oder Mikroverunreinigungen [1]. Aufgrund der Vielzahl von unterschiedlichsten Wasserinhaltsstoffen und deren Chemismus ist eine Festlegung eines einheitlichen Reinigungsverfahrens nicht möglich. Es muss sowohl zwischen den Abwässern aus der Industrie, Landwirtschaft, Gewerbe und Haushalt unterschieden werden, als auch die unterschiedliche Wassermatrix und Volumina berücksichtigt werden. Basierend auf den vielen verschiedenen Abwassertechnologien muss das Ziel sein, ein möglichst günstiges, zuverlässiges und effizientes Verfahren für den jeweiligen Anwendungsfall auszuwählen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Realisierung eines Abwasserreinigungsverfahrens ist die Kenntnis der Stoffeigenschaften aller gelösten Substanzen und das physikalisch-chemische Verhalten der Schadstoffe. Zusätzlich müssen die Wechselwirkungen der einzelnen Substanzen zueinander berücksichtigt werden. Zudem ist darauf zu achten, Abwasserströme unterschiedlicher Herkunft, Qualität und Quantität getrennt voneinander zu beurteilen, und gegebenenfalls mit unterschiedlichen Technologien zu reinigen. In der Regel sind Einzelströme einfacher zu behandeln als eine Mischung aller Ströme [2].

2.1 Prozessentwicklung in der Abwasserreinigung

Die Herangehensweise zur Verfahrensentwicklung einer Abwasserbehandlung wird anhand folgender Punkte erklärt [2]:

- Vollständige, detaillierte, qualitative und quantitative Beschreibung des Abwassers und der Inhaltsstoffe
- Festlegung der Reinigungsziele anhand vorgeschriebener Grenzwerte
- Bewertung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen
- Ableitung gemeinsamer Merkmale durch Erstellung einer Stoff-/Behandlungsmatrix, Zusammenstellung von Ausschlusskriterien einzelner Behandlungstechnologien
- Technologische Konfiguration des Reinigungsverfahrens
- Durchführung von Labor- und/oder Pilotversuchen mit dem Realabwasser zu einzelnen Behandlungstechnologien
- Erstellung eines logistischen und verfahrenstechnischen Netzplanes
- Festlegung der Grundverfahren
- Detaillierte Planung des Verfahrens

In Tabelle 2-1 sind unterschiedliche Behandlungstechnologien zur Abwasserreinigung aufgelistet.

Tabelle 2-1: Gegenüberstellung unterschiedlicher Technologien zur Wasseraufbereitung [3]

Technologien der Abwassereinigung				
Mechanische Prozesse	Biologische Prozesse	Physikalische Prozesse	Thermische Prozesse	Chemische Prozesse
↓	↓	↓	↓	↓
Sieben	Schlamm	Adsorption	Destillation	Neutralisation
Gitter	Anaerob aktiviert	Desorption	Kristallisation	Absorption
Schaber	Aerob aktiviert	Flotation	Verbrennung	Ionenaustausch
Rechen		Fällung	Verdampfung	Desinfektion
		Sedimentation	Desinfektion	Chem. Oxidation
		Koagulation		
		Umkehrosmose		↓
		Mikrofiltration		AOPs
		Ultrafiltration		EAOPs
		Flockung		

Feststoffe lassen sich in der Regel mit mechanischen oder physikalischen Verfahren abtrennen. Biologische Prozesse sind eine der am häufigsten verwendeten Technologien, da Mikroorganismen zur Reduzierung von einer Vielzahl unterschiedlicher organischer Wasserinhaltsstoffe eingesetzt werden können. Zusätzlich lassen sich bei geeigneten Bedingungen auch anorganische Substanzen, wie Ammonium- und andere Stickstoffverbindungen, mit einer biologischen Behandlung aus einem Abwasser entfernen. Bei industriellen Abwässern werden oft Adsorption, Kristallisation oder chemische Oxidation zum Abbau kritischer Substanzen eingesetzt. Häufig sind Verfahrenskombinationen notwendig, um die gewünschte Reinigungsleistung zu erzielen. In Summe müssen die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren mit dem Ziel bewertet werden, die bestmögliche Verfahrenskombination in Bezug auf Reinigungsleistung, Verfügbarkeit, Effizienz und Kosten zu bestimmen.

Wenn keine der zur Verfügung stehenden Technologien den Anforderungen entspricht, wird das Abwasser häufig einer thermischen Verbrennung zugeführt. Als Alternative wurden in den letzten Jahrzehnten unterschiedliche Oxidationstechnologien entwickelt. Trotz der hohen Kosten dieser weiterführenden Oxidationstechnologien (Advanced Oxidation Processes – AOPs) sind diese Verfahren bei industriellen Abwässern oft die einzige Möglichkeit persistente oder toxische Inhaltsstoffe aus dem Abwasser zu entfernen.

2.2 Advanced Oxidation Processes

Advanced Oxidation Processes sind Oxidationsverfahren zum Abbau von organischen und anorganischen Schadstoffen im Abwasser. Der Wirkmechanismus dieser Verfahren basiert auf der Generierung von hochreaktiven Oxidationsmitteln. In der Regel werden Hydroxylradikale erzeugt, abhängig von den Wasserinhaltsstoffen und Verfahren können auch andere Radikale gebildet werden. Hydroxylradikale besitzen eines der höchsten Oxidationspotentiale aller bekannten Oxidationsmittel, reagieren sehr schnell mit unterschiedlichen Substanzen und können nicht-selektiv Schadstoffe abbauen. In Tabelle 2-2 sind die Redoxpotentiale verschiedener Oxidationsmittel aufgelistet.

Tabelle 2-2: Oxidationspotential verschiedener Substanzen [4]

Oxidationsmittel	Redoxpotential (V vs NHE)	Oxidationsmittel	Redoxpotential (V vs NHE)
Fluor	3,03	Permanganat	1,68
Hydroxyl Radikal	2,8	Hypobromige Säure	1,59
Atomarer Sauerstoff	2,42	Chlordioxid	1,57
Ozon	2,07	Hypochlorige Säure	1,49
Wasserstoffperoxid	1,78	Chlor	1,36

Hydroxylradikale können organische Substanzen (R) durch Radikal-Addition (Formel 2-1), Wasserstoff-Abstraktion (Formel 2-2) oder durch einen Elektronentransfer (Formel 2-3) angreifen [5].



Die Generierung von Hydroxylradikalen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die am häufigsten angewandten Verfahren sind photochemische, elektrochemische und katalytische Prozesse sowie die Oxidation mit Ozon. Neben diesen Verfahren ist eine Vielzahl von Kombinationen unterschiedlicher AOP-Technologien möglich, um die Oxidationsleistung zu steigern. Abbildung 2-1 zeigt unterschiedliche Reaktionswege zur Erzeugung von Hydroxylradikalen in wässrigen Systemen.

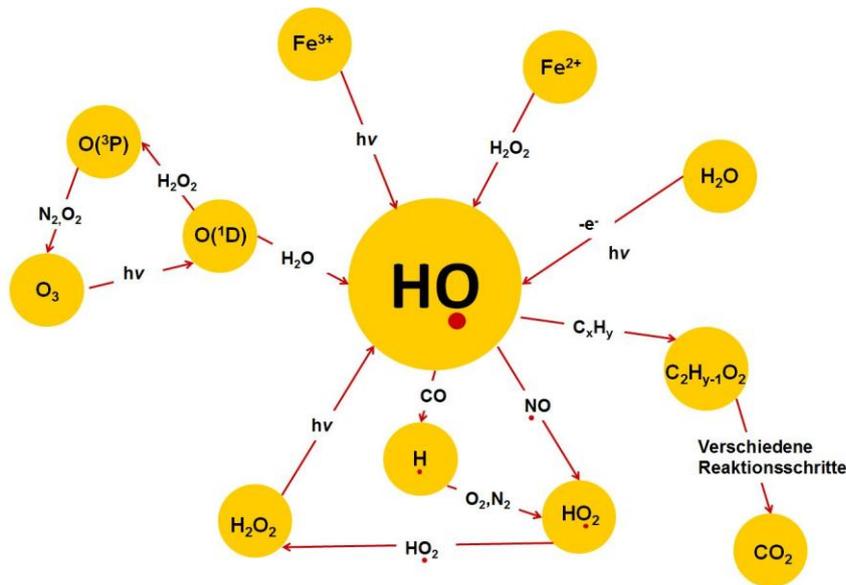


Abbildung 2-1: Reaktionsmechanismen für die Generierung von Hydroxylradikalen

Für eine detaillierte Beschreibung und Reaktionsweise dieser vielen unterschiedlichen Technologien und Verfahrenskombinationen wird auf die Literatur nach COMNINELLIS UND CHEN [6], OPPENLÄNDER [3], PARSONS [7], PIGNATELLO ET AL [8] und GOTTSCHALK ET AL [9] verwiesen. In diesem Kapitel werden die Prinzipien und Reaktionsmechanismen der in dieser Arbeit eingesetzten Advanced Oxidation Processes beschrieben und erklärt. Detaillierte Informationen zu den Verfahren und Versuchen sind in den jeweiligen Kapiteln zu finden.

Elektrochemische Verfahren: Anodische Oxidation (Kapitel 6.1)

Die elektrochemische Generierung von Hydroxylradikalen erfolgt an der Anode einer Elektrolysezelle durch die Oxidation von Wassermolekülen. Abhängig vom Elektrodenmaterial sind die erzeugten Radikale mehr oder weniger stark an die Oberfläche der Elektrode gebunden. Eine geringe Interaktion (schwache Bindung Radikal-Elektrode) impliziert eine hohe Reaktivität für die Oxidation von organischen Substanzen. Die höchsten Oxidationsleistungen bei nahezu 100 [%] Wirkungsgrad können mit bor-dotierten Diamantelektroden erzeugt werden. Es werden keine zusätzlichen Chemikalien benötigt.

Photochemische Verfahren: UV/H₂O₂ (Kapitel 6.6.1)

Die Bestrahlung von gelöstem Wasserstoffperoxid mit ultraviolettem Licht bei einem Wellenlängenbereich von 200 bis 280 [nm] bewirkt die Spaltung der Sauerstoffbindung des Peroxides. Infolgedessen entstehen aus einem Mol Wasserstoffperoxid zwei Mole Hydroxylradikale. Dies ist ein einfach zu realisierendes Prinzip zur Generierung von Oxidationsmitteln. Als Strahlungsquellen werden in der Regel entweder UV-Niederdruckstrahler oder UV-Mitteldruckstrahler eingesetzt, abhängig von der Abwasserzusammensetzung und dem Anwendungsfall.

Katalytische Verfahren: Photo-Fenton-Reaktion (Kapitel 6.6.1.2)

Die Kombination von Eisenionen mit H_2O_2 (Fenton-Reagenz) bewirkt eine Reaktion, in der Hydroxylradikale gebildet werden. Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid führt zu den Produkten Wasser und Sauerstoff. Besondere Beachtung muss bei diesem Reaktionsablauf auf den pH-Wert gelegt werden, da die Eisenionen bei zu hohem pH-Wert als Hydroxyde ausfallen und nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung stehen. Eine weitere Steigerung der Oxidationsleistung kann durch zusätzliche Bestrahlung mit UV-Licht erfolgen. Einerseits können bei einer sogenannten Photo-Fenton-Reaktion Hydroxylradikale durch die katalytische Wirkung des Fenton-Reagenz entstehen, andererseits bewirkt die Bestrahlung von Fe(III)-Ionen im Wasser eine Reduktion zu Fe(II) und reaktiven Radikalen.

Ozonierung (Kapitel 6.6.2)

Ozon an sich ist ein starkes Oxidationsmittel, welches häufig in der Abwasserreinigung eingesetzt wird. Das Standardverfahren zur Produktion von Ozon ist die stille elektrische Entladung in einem Ozongenerator. Einige organische Substanzen reagieren direkt mit Ozon. Dadurch ist eine selektive Entfernung von einzelnen Wasserinhaltsstoffen abhängig von der Wassermatrix möglich. Beim Zerfall von Ozon können zusätzlich Hydroxylradikale entstehen. Infolgedessen sind in einem AOP-Kombinationsverfahren ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) sowohl das Oxidationspotential von Ozon als auch der Hydroxylradikale nutzbar.

3 Grundlagen

Die Ausführungen in diesem Kapitel zur Theorie von elektrochemischen und photochemischen Prozessen sowie der Ozonierung, beschränken sich auf allgemeine Grundlagen dieser Technologien. Eine detaillierte Beschreibung der theoretischen Prinzipien, eine grundlegende Diskussion zu den Reaktionsvorgängen sowie umfassende Informationen zu Chemismus, Wechselwirkungen und Materialien werden in den einzelnen Unterkapiteln separat abgehandelt.

3.1 Elektrochemische Verfahren

Elektrochemische Prozesse oder die gezielte chemische Stoffumwandlung unter Beteiligung von elektrischer Energie laufen in einer elektrochemischen Zelle ab. Dadurch können viele Anwendungsfälle im Bereich der Stoffumwandlung, Energieumwandlung und Energiespeicherung mit elektrochemischen Verfahren umgesetzt werden. Der Ablauf dieser Prozesse und der notwendige Energiebedarf sind von mehreren Parametern, die ganzheitlich betrachtet werden müssen, abhängig. Bei der Auslegung von elektrochemischen Verfahren spielen limitierende Faktoren in Bezug auf das verwendete Equipment, Reaktionskinetik, Prozess- und Betriebsparameter eine wichtige Rolle.

In diesem Kapitel werden die Einflussgrößen auf die elektrochemische Behandlung von organischen Substanzen im Abwasser diskutiert. Für eine detaillierte Betrachtung der elektrochemischen Verfahrenstechnik wird auf die Literatur nach SIEBENHOFER [10], SCHMIDT [11] sowie HAMANN UND VIELSTICH [12] verwiesen.

3.1.1 Elektrolyse

Eine elektrochemische Zelle, bestehend aus Elektroden, Elektrolyt, Separator (bei getrenntem Anoden-/Kathodenraum), Gehäuse und Peripherie, wird über die Mess- und Regelgrößen Spannung, Strom und Zellwiderstand definiert (Abbildung 3-1 und Tabelle 3-1).

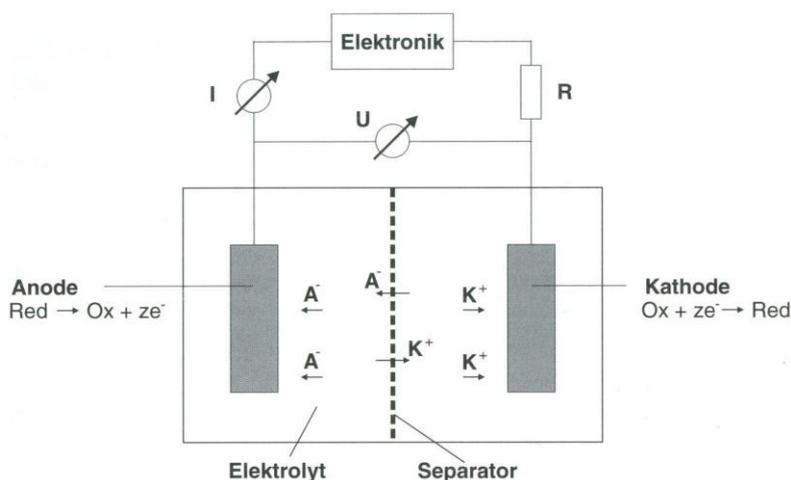


Abbildung 3-1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle [11]

Tabelle 3-1: Komponenten eines elektrochemischen Reaktors [11]

Komponente	Funktion	Anforderung
Anode	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidation von Substanzen 	<ul style="list-style-type: none"> • hohe elektronische Leitfähigkeit • hohe elektrochemische Aktivität • Stabilität • nicht toxisch
Kathode	<ul style="list-style-type: none"> • Reduktion von Substanzen 	
Elektrolyt	<ul style="list-style-type: none"> • Transport von ionischen Ladungsträgern (Kationen und Anionen) • Lösen der Edukte und Produkte • Ort vor- und nachgelagerter chemischer Reaktionen 	<ul style="list-style-type: none"> • ionische Leitfähigkeit • chemisch inert (keine Zersetzung) • geringer Dampfdruck
Separator	<ul style="list-style-type: none"> • Trennung von Anoden- und Kathodenraum 	<ul style="list-style-type: none"> • elektrischer Isolator • elektrochemisch inert • Aufnahmefähigkeit für Elektrolyten
Gehäuse	<ul style="list-style-type: none"> • Aufnahme der Elektroden, des Elektrolyten und des Stromaufgebers • Durchführung elektrochemischer Reaktionen 	<ul style="list-style-type: none"> • kompakter Aufbau • chemisch beständig • strömungsoptimierte Konstruktion (laminare / turbulente Strömung)
Peripherie	<ul style="list-style-type: none"> • Strom/Spannungsversorgung des Reaktors • Kühlen oder Heizen des Elektrolyten • Mess- und Regeltechnik • Sicherheitstechnik 	<ul style="list-style-type: none"> • Integration des Reaktors in der Anlage • geringer Gesamtenergieaufwand • geringe Gesamtkosten • geringe Schadstoffemissionen

Im stromlosen Zustand findet kein Stoff- und Ladungsumsatz an den Elektroden statt. Das System befindet sich im Gleichgewicht mit der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung U_0 . Diese druck- und temperaturabhängige Spannung wird von der Potentialdifferenz der beiden Elektroden und der Konzentration der elektrochemisch aktiven Stoffe bestimmt. Durch eine äußere angelegte elektrische Spannung fließt Strom durch die gesamte Zelle und den äußeren Leiterkreis. In einem Elektrolyseprozess ist die Zellspannung U_Z stets größer als die Gleichgewichtsspannung U_0 . Der Stromtransport im System erfolgt über die Elektronen im Leiterkreis und die Ionen im Elektrolyten [11].

Bei steigendem Stromfluss in einer Elektrolyse nimmt die Zellspannung $U_Z(I)$ und somit die elektrische Leistungsaufnahme P_{elektr} zu.

$$P_{\text{elektr}} = U_Z * I \quad 3-1$$

Es ergibt sich ein Gesamtspannungsverlust ΔU_{ges} :

$$U_Z(I) = U_0 - \Delta U_{\text{ges}} \quad 3-2$$

Dieser Spannungsverlust ergibt sich mit dem Ohmschen Gesetz:

$$U = R * I \tag{3-3}$$

bei einem konstanten Strom I aus den Einzelwiderständen R_i zu [11]:

$$\Delta U_{ges} = \sum_i R_i * I \tag{3-4}$$

Die einzelnen Widerstände R_i werden durch physikalisch-chemische Phänomene bestimmt. Spannungsverluste treten durch die ohmschen Widerstände der Materialien, Transporthemmungen der Edukte und Wanderungseigenschaften der Ionen auf. Überspannungen aufgrund kinetischer Hemmungen oder des begrenzten Stofftransportes an den Elektroden erhöhen die Zellspannung zusätzlich. Wegen dieser Hemmungen ist häufig eine deutlich höhere Spannung zu erwarten als dies die Berechnung der Redoxpotentiale ergibt. Die möglichen (Über)-Spannungsanteile des Gesamtspannungsverlustes bei konstantem Zellstrom lassen sich in Abbildung 3-2 und Tabelle 3-2 zusammenfassen.

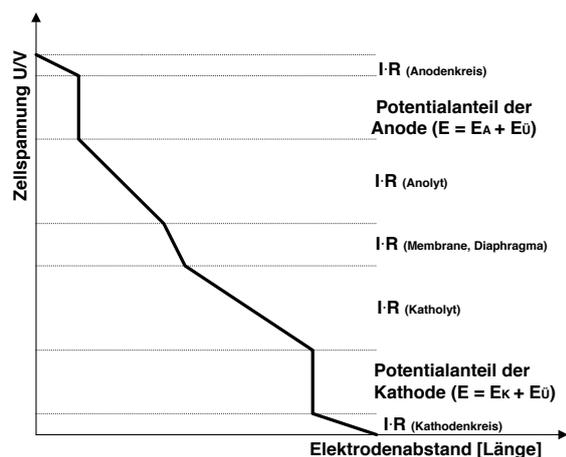


Abbildung 3-2: Potentialverlauf zwischen Anode/Kathode [10]

Tabelle 3-2: Reaktionswiderstand, Überspannungsanteil [11]

Reaktionswiderstand	(Über)-Spannungsanteil
Anode und Kathode	<ul style="list-style-type: none"> • Ohmscher Spannungsabfall im Inneren der Anode / Kathode aufgrund des ohmschen Widerstands • Kinetische Überspannung Anode/Kathode
Elektrolyt	• Ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten
Separator	• Ohmscher Spannungsabfall im Separator
Transporthemmung	• Überspannung aufgrund des begrenzten Stofftransportes an der Anode/Kathode
Kontakte	• Kontaktwiderstände zwischen den Verbindungen
Elektronischer Leiterkreis	• Ohmscher Spannungsabfall im Leiterkreis

Abhängig von der Art der Hemmung unterscheidet man zwischen Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- und Kristallisationsüberspannung. Die Gesamtüberspannung η setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\eta = \eta_{durcht} + \eta_{diff} + \eta_{reakt} + \eta_{krsit} \quad 3-5$$

Die Durchtrittsüberspannung entsteht durch die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt von den beteiligten Substanzen, von den Elektrolytverhältnissen und den Elektrodeneigenschaften ab. Hemmungen aufgrund eines zu langsamen Stofftransportes aus dem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche oder umgekehrt verursachen die Diffusionsüberspannung. Nicht hinreichende Geschwindigkeiten von gekoppelten Reaktionsschritten sind Grund für Reaktionsüberspannungen im System. Zusätzlich können beim Einbau von Atomen in ein bestehendes Kristallgitter Hemmungen entstehen, welche die Kristallisationsüberspannung verursachen [12].

Die Gesetzmäßigkeit, die den Stoffumsatz einer elektrochemischen Reaktion beschreibt, ist das Faraday-Gesetz. Die chemische Stoffmenge n und die elektrische Ladungsmenge Q haben folgenden Bezug:

$$Q = n * z * F \quad 3-6$$

Nach dem Faraday-Gesetz kann ein Stoffäquivalent mit der Ladungsmenge von 96485 [As] abgeschieden, aufgelöst oder umgewandelt (oxidiert oder reduziert) werden.

Die bei einer elektrochemischen Reaktion auftretenden Oxidations- und Reduktionsvorgänge bilden zusammen Redoxreaktionen. Die verschiedenen Redoxsysteme weisen ein unterschiedlich starkes Reduktions- und Oxidationsvermögen auf. Das Redoxpotential E eines Redoxsystems dient zur Bewertung von Reduktionen und Oxidationen. Es kann durch die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad 3-7$$

beschrieben werden. Die Kombination von Massenwirkungsgesetz, Nernstscher Gleichung und der Standardpotentiale aus der Spannungsreihe kann für die Berechnung der Zellspannung beliebiger elektrochemischer Ketten verwendet werden.

3.1.2 Elektrodenkinetik

Die Reaktionszone in einer Elektrolysezelle ist in der Regel nur einige Nanometer bis Mikrometer dünn. Die Phasengrenzen in dieser Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyten spielen in der elektrochemischen Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle, da hier die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Die möglichen physikalisch-chemischen Vorgänge in dieser Reaktionsschicht an der Elektrodenoberfläche sind in Abbildung 3-3 dargestellt. Faktoren wie An- und Abtransport der Reaktanten, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an der Elektrodenoberfläche sowie der Elektronentransfer durch die Phasengrenze sind für die Charakterisierung der Elektrodenkinetik ausschlaggebend.

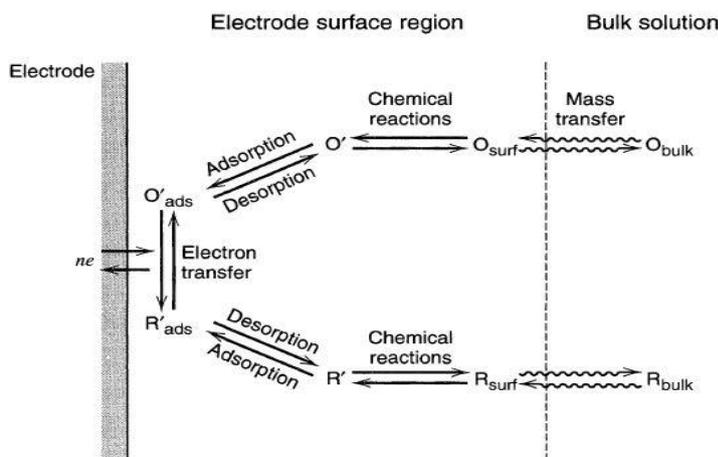


Abbildung 3-3: Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt [13]

Die Transportvorgänge in Bezug auf Stoff-, Wärme- und Ladungstransport sind entscheidend (vgl. Abbildung 3-4), ob elektrochemische Reaktionen in ausreichender Geschwindigkeit und mit entsprechendem Umsatz ablaufen können. Der Stofftransport im Elektrolyten kann durch Migration (Bewegung von geladenen Teilchen aufgrund von Potentialunterschieden), Diffusion (Bewegung von Teilchen basierend auf einem Konzentrationsunterschied) und Konvektion (Bewegung von Teilchen aufgrund von mechanischen Kräften) erfolgen [14].

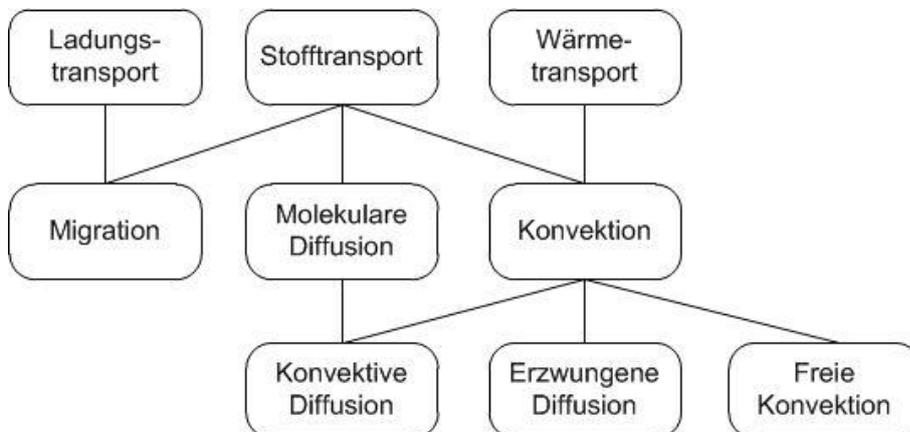


Abbildung 3-4: Transportvorgänge in der Elektrochemie [15]

Der Ladungstransport im Elektrolyt erfolgt über die Ladungsdurchtrittsreaktion, bei der die Elektronen aus der leitenden Elektrode auf den im Elektrolyt gelösten Reaktionspartner übergehen. Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen kann über die Butler-Volmer-Gleichung:

$$i = i_0 * (e^{\frac{\alpha_A z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_C z F \eta}{RT}}) \quad 3-8$$

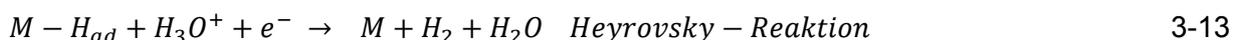
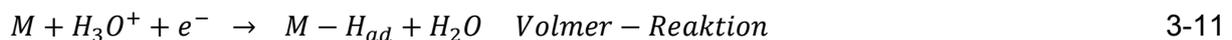
bestimmt werden, wobei die Austauschstromdichte i_0 wesentlich ist. Bei hohen Überspannungen kann die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht werden. Bei Vernachlässigung eines der beiden Terme kann die anodische Tafelgleichung nach Formel 3-9 und die kathodische Tafelgleichung nach Formel 3-10 angeschrieben werden.

$$\ln(i) = \ln(i_0) + \frac{\alpha_A z F}{RT} * \eta \quad 3-9$$

$$\ln(-i) = \ln(i_0) + \frac{\alpha_C z F}{RT} * \eta \quad 3-10$$

Aus einem graphischen Plot der Tafelgleichung in Abhängigkeit von der Überspannung kann die Austauschstromdichte bestimmt werden. Abhängig vom Elektrodenmaterial und der elektrochemischen Reaktionen ist der Schwankungsbereich der Austauschstromdichte groß (vgl. Kapitel 6.1.4). Die Wahl der Elektrodenmaterialien in einem elektrochemischen Prozess ist unter anderem von der Austauschstromdichte abhängig. Für eine gewünschte Reaktion ist ein Elektrodenmaterial notwendig, welches eine hohe Austauschstromdichte und bei niedriger Überspannung eine hohe Stromdichte zulässt. Unerwünschte Reaktionen können durch die Wahl von Elektroden, welche eine niedriger Austauschstromdichte und bei hoher Überspannung niedrige Stromdichten ermöglichen, vermieden werden [10].

Zur Charakterisierung der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren dienen die Wasserzersetzungreaktionen entsprechend der Wasserstoff- und Sauerstoffbildung. In saurer Lösung kann die kathodische Wasserstoffherzeugung (hydrogen evolution reaction, HER) an einer Elektrode M nach folgenden Reaktionsschritten beschrieben werden.



Die Tafelreaktion entspricht einer Desorptionsreaktion und ist oft die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Im Gegensatz dazu kann die anodische Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) an einer Elektrode M nach folgenden Ansätzen dargestellt werden:



Bei hohen Austauschstromdichten ist der Transport der potentialbestimmenden Ionen zur Elektrode geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Stofftransport vom Inneren der Lösung zur Oberfläche der Elektrode erfolgt durch Konvektion, Diffusion in der Grenzschicht und Migration im elektrischen Feld. Dieser stofftransportkontrollierte Bereich wird durch die Grenzstromdichte i_{gr} vom stromtransportkontrollierten Bereich getrennt.

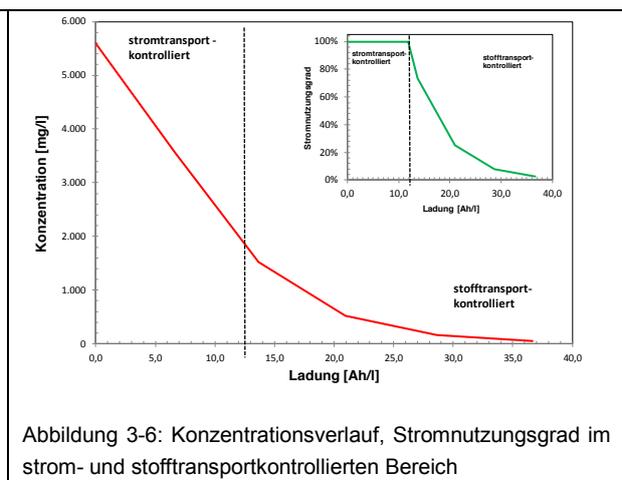
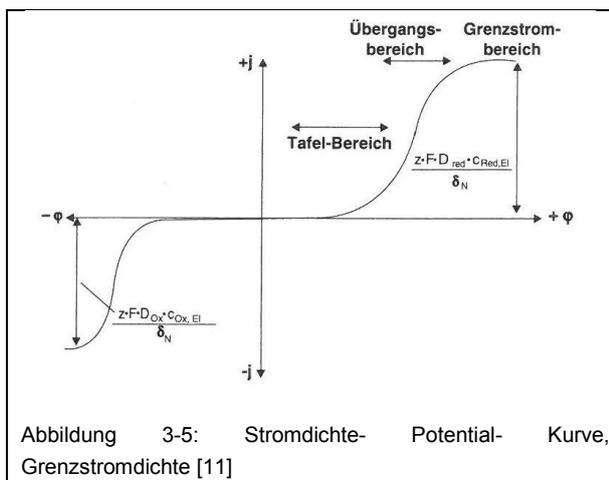
Die Grenzstromdichte

$$i_{gr} = z * F * k_m * c_i \quad 3-17$$

ist abhängig von dem Stofftransportkoeffizienten k_m :

$$k_m = \frac{D_i}{\delta_N} \quad 3-18$$

und bestimmt die maximal mögliche Stromdichte in einem elektrochemischen Reaktor. In Abbildung 3-5 ist der Bereich der Grenzstromdichte in einer Stromdichte-Potential-Kurve qualitativ dargestellt. Abhängig vom Stofftransportkoeffizienten k_M verschiebt sich die Grenzstromdichte und infolgedessen die Grenze zwischen dem strom- und stofftransportkontrollierten Bereich zu höheren oder niedrigeren Konzentrationen (Abbildung 3-6).



Neben dem Einfluss von Stoff- und Ladungstransport müssen Wärmetransportvorgänge in einem elektrochemischen Reaktor berücksichtigt werden. Aufgrund der begrenzten elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden und des Widerstandes im Elektrolyten kommt es zu einer Wärmeentwicklung, die bei der Auslegung von Elektrolyseprozessen berücksichtigt werden muss [11].

3.1.3 Leistungskenngrößen Elektrochemie

Flächen-Zeit-Leistung / Area-Time-Yield

Die Flächen-Zeit-Leistung ist eine Kenngröße zur Bewertung der spezifischen Stoffumwandlung pro Elektrodenfläche und Zeit. Die maximale Flächen-Zeit-Leistung liegt bei Erreichen der Grenzstromdichte vor und ist für die Auslegung der benötigten Elektrodenfläche für einen elektrochemischen Prozess maßgeblich.

$$\rho_{AT} = \frac{\phi * I * M}{z * F * A} = \frac{\phi * i * M}{z * F} = \frac{\Delta \dot{m}_i}{A} \left[\frac{kg}{m^2 * h} \right] \quad 3-19$$

Stromnutzungsgrad / Instantaneous current efficiency (ICE)

Der Stromnutzungsgrad oder Stromausbeute gibt das Verhältnis zwischen umgesetzter Ladungsmenge für die Reaktion und der verbrauchten Ladungsmenge an. In einem elektrochemischen Verfahren fließt nicht immer die gesamte Ladung in die Zielreaktion. Eine Verringerung des Stromnutzungsgrades kann durch unerwünschte Nebenreaktionen verursacht werden.

$$\phi = (c_0 - c(t)) * \frac{z * F}{i * A_v * t} \quad [-] \quad 3-20$$

$$A_v = \frac{A}{V_R} \quad [m^{-1}] \quad 3-21$$

Spezifischer Energieverbrauch / Specific energy consumption

Der spezifische Energieverbrauch, bezogen auf die Molmasse der Zielsubstanz, bilanziert die eingesetzte elektrische Energie über den Stromnutzungsgrad. Diese Kenngröße ist entscheidend für die Berechnung der benötigten Energie und der Betriebskosten eines Elektrolyseprozesses.

$$E_{Sp} = \frac{z * F * E_{Zelle}}{M * \phi} = \frac{I * U}{\Delta \dot{m}_i} \left[\frac{kWh}{kg} \right] \quad 3-22$$

3.2 Photochemische Verfahren

Photochemische Prozesse oder die Stoffumwandlung durch elektromagnetische Strahlung basieren auf der Absorption von Licht. In einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 100 - 1000$ [nm] können chemische Reaktionen von Atomen oder Molekülen gezielt angeregt werden. Der Ablauf dieser Reaktionen ist abhängig von physikalisch-chemischen Faktoren, der Wellenlänge der Strahlung und dem eingesetzten Equipment.

3.2.1 Photochemie

Meist wird Ultraviolettstrahlung mit einem Wellenlängenbereich von $\lambda = 100 - 400$ [nm] verwendet, um photochemische Prozesse ablaufen zu lassen. UV-Strahlung kann in mehrere Bereiche abhängig von ihrer Wellenlänge gegliedert werden (vgl. Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Strahlungstypen

Typ	Wellenlänge [nm]
UV-A	320 – 400
UV-B	280 – 320
UV-C	200 – 280
VUV (Vakuum UV)	< 200

Aufgrund ihrer Wirkung auf organische Substanzen und Organismen kommen in der Abwassertechnik häufig Strahlungsquellen mit einer Emission im UV-C Bereich zum Einsatz. Für eine ausführliche Betrachtung von photochemischen Verfahren in der Abwasserbehandlung wird auf die Literatur nach OPPENLÄNDER [3] und MASSCHELEIN [16] verwiesen.

Die Proportionalität zwischen der Energie eines einzelnen Photons mit der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung und dem Planckschen Wirkungsquantum stellt das Plancksche Gesetz dar

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad 3-23$$

Ausgehend vom Rotthus-Draper Gesetz, dass nur die absorbierte Strahlung eine chemische Reaktion hervorrufen kann, beschreibt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l \quad 3-24$$

den mathematischen Zusammenhang wie viel Strahlung von einer Substanz tatsächlich absorbiert wird. Basierend auf dem Lambert-Beerschen Gesetz gibt die Transmission und Extinktion an, wie viel Lichtintensität nach Durchgang durch eine Probe detektiert werden

kann. Die Extinktion A kann mit lichtdurchlässigen Küvetten in einem Photometer bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen werden.

Die Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) erfolgt über die Messung der Extinktion und entspricht dem Extinktionswert dividiert durch die Küvettendicke mit der Einheit [1/m].

$$SAK = \frac{A}{l} = \frac{\epsilon * c}{l} \quad 3-25$$

In Tabelle 3-4 ist der Zusammenhang der Strahlungsintensität, Transmission, Durchlässigkeit, Extinktion und deren Bedeutung aufgelistet.

Tabelle 3-4: Zusammenhang Strahlungsintensität, Transmission, Extinktion

Strahlungsintensität I	Transmission T	Durchlässigkeit	Extinktion A	Bedeutung
I_0	1	100 [%]	0	Keine Absorption
$0,5 I_0$	0,5	50 [%]	0,3	50 [%] Strahlung geht durch
$0,1 I_0$	0,1	10 [%]	1	10 [%] Strahlung geht durch
$0,01 I_0$	0,01	1 [%]	2	1 [%] Strahlung geht durch
0	0	0 [%]	∞	Totale Absorption

Nach dem Stark-Einstein-Gesetz kann in einer photochemischen Primärreaktion nur ein einziges Molekül von einem absorbierten Photon angeregt werden. Die notwendige Energiemenge für die Anregung von einem Mol eines Stoffes wird als photochemisches Quantenäquivalent definiert. Als universelle Quantenausbeute Φ wird die Anzahl der Ereignisse, die pro Photon, das von einem System absorbiert wird, bezeichnet.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der Ereignisse}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad 3-26$$

Basierend auf diesen Grundgesetzen der Photochemie kann die Prozessauslegung in Bezug auf Kinetik, Reaktorauswahl, Massen- und Energietransport sowie Energieverbrauch durchgeführt werden.

3.2.2 Leistungskenngrößen Photochemie

Der spezifische elektrische Energiebedarf E_{EM} bezogen auf die Masse der abgebauten Zielsubstanz wird bei hohen Konzentrationen im batch-Betrieb nach Formel 3-27 berechnet [17].

$$E_{EM} = \frac{P * t * 10^3}{V * M * \Delta c_i} \left[\frac{kWh}{kg} \right] \quad 3-27$$

Bei niedriger Schadstoffkonzentration kann der spezifische Energieverbrauch E_{EO} bezogen auf Volumeneinheit und Reaktionsordnung im batch-Betrieb nach Formel 3-28 beschrieben werden [17].

$$E_{EO} = \frac{P * t * 10^3}{V * \log \frac{c_0}{c_i}} \left[\frac{kWh}{m^3 * Ordnung} \right] \quad 3-28$$

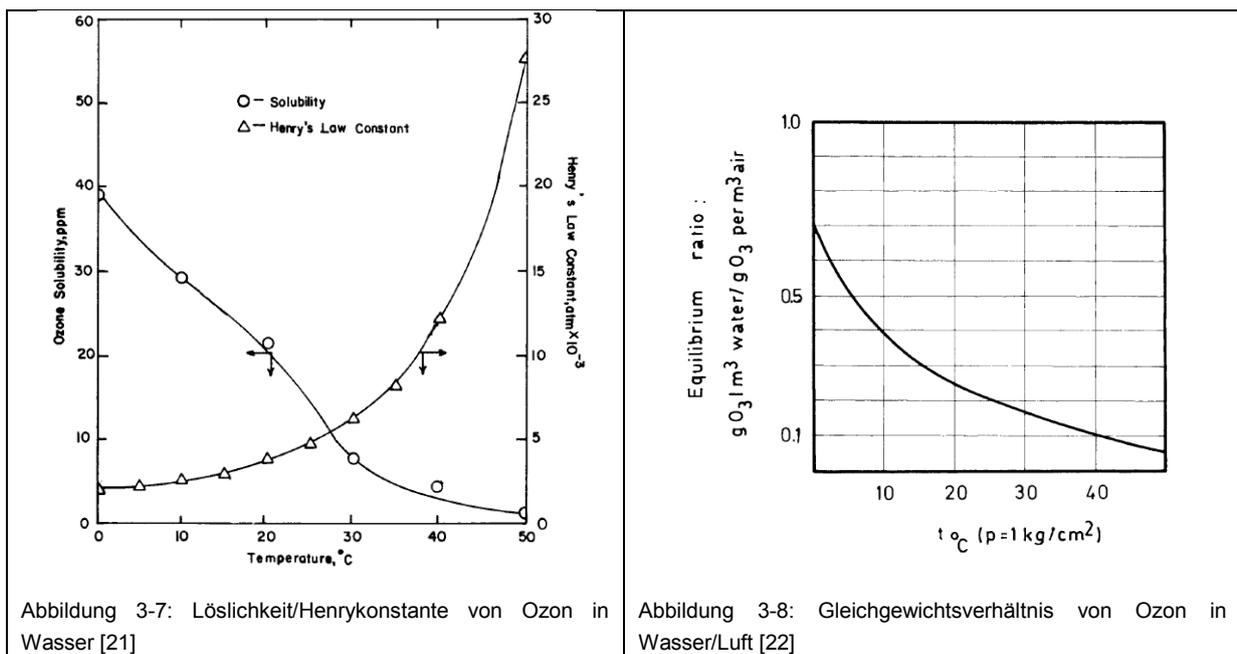
3.3 Ozonierung

Stoffumwandlung und Reaktionen anhand der Wirkung von Ozon unterliegen physikalisch-chemischen Gesetzen. Aufgrund der Instabilität von Ozon müssen ozonhaltige Gasgemische vor Ort erzeugt werden und kurzfristig in die Reaktionszone eingebracht werden. Eine umfassende Diskussion der Ozonierung von Schadstoffen in Abwasser kann in der Literatur nach RICE UND NETZER [18], GOTTSCHALK ET AL [9] sowie BELTRÁN [19] nachgeschlagen werden.

3.3.1 Ozon

Ozon ist eine Modifikation des Sauerstoffmoleküls. Im Unterschied zum normalen Sauerstoff O_2 setzt sich Ozon O_3 aus drei Sauerstoffatomen zusammen. Die Herstellung von Ozon erfolgt in den meisten Fällen nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung. Durch elektrische Entladungen an zwei Elektroden, die durch ein Dielektrikum getrennt sind, entsteht ein Elektronenüberschuss. Dadurch werden Sauerstoffmoleküle in atomaren Sauerstoff gespalten, welcher mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagieren kann [20].

Ozon ist ein instabiles, sehr reaktionsfreudiges Gas und ist eines der stärksten Oxidationsmittel zur Degradation von organischen Wasserinhaltsstoffen. Bei der Auslegung von Reaktoren für die Ozonierung müssen Faktoren wie Löslichkeit, Sättigung, sowie die Kinetik von Ozon in Wasser und Luft betrachtet werden, wobei der Stoffübergang zwischen Flüssig- und Gasphase eine wichtige Rolle spielt. In Abbildung 3-7 und Abbildung 3-8 sind die Löslichkeit, die Henrykonstante sowie das Gleichgewichtsverhältnis von Ozon in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet. Ozon hat eine etwa zehnmal bessere Wasserlöslichkeit als Sauerstoff. Bei Temperaturen über 40 [°C] ist mit einer deutlichen Abnahme der Löslichkeit und Zunahmen der Henrykonstante zu rechnen.



Ozon kann direkt und indirekt mit Substanzen reagieren. Abbildung 3-9 zeigt die möglichen Reaktionsmechanismen mit Ozon. Dadurch ist eine Vielzahl von Primär- und Sekundärreaktionen möglich. Diese Reaktionen können durch Bildung von Radikalen für den Prozess von Vorteil sein, aber sich auch nachteilig auf die Bildung von unerwünschten Zwischenprodukten auswirken.

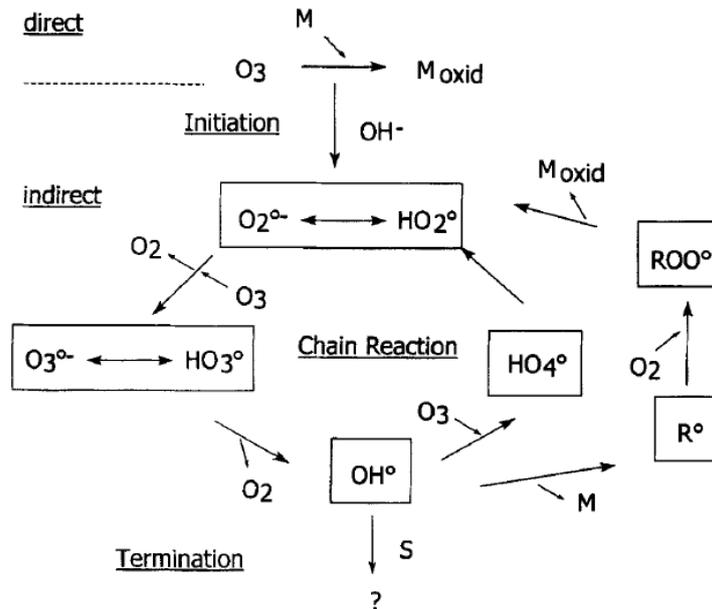


Abbildung 3-9: Direkte/Indirekte Reaktionsmechanismen bei der Ozonierung, S: Scavenger/Radikalfänger, R: Reaktionsprodukt, M: Mikroverunreinigung [9]

3.3.2 Leistungskenngrößen Ozonierung

Spezifischer Ozonbedarf

Der spezifische Ozonbedarf pro Masse abgebauten Schadstoff ist eine wichtige Kenngröße für die Auslegung des Ozonerzeugers und die Abschätzung der Betriebskosten. Abhängig von der Oxidationswirkung auf die Zielsubstanz wird diese Größe empirisch bestimmt.

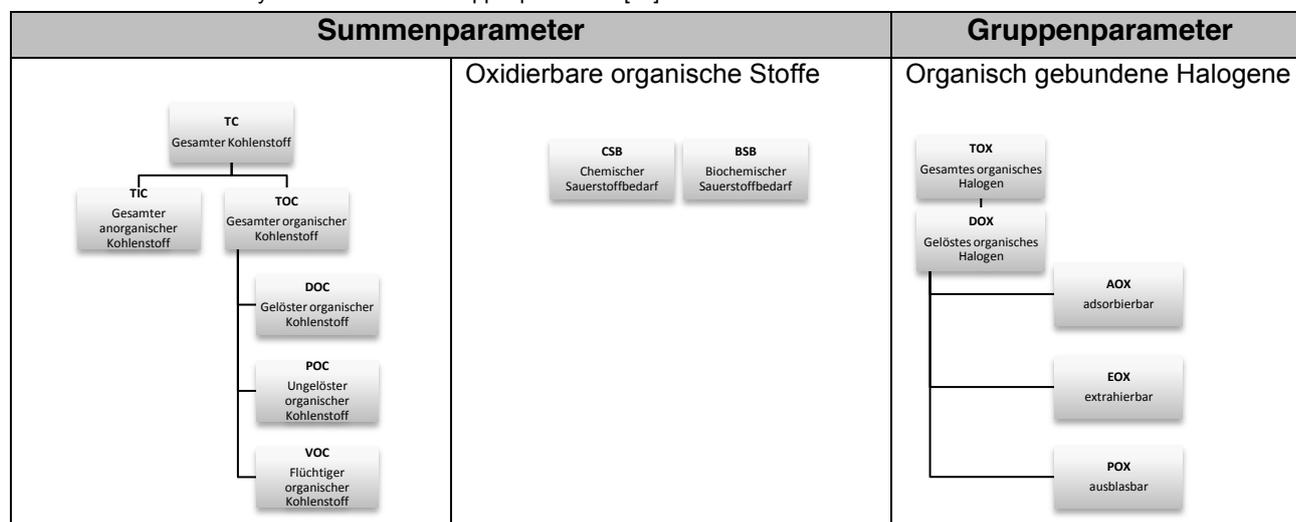
$$\rho_{\text{Ozon}} = \frac{c_{\text{O}_3} * \dot{V}_{\text{Gas}}}{\Delta c_1 * \dot{V}_{\text{Flüssig}}} \left[\frac{\text{gO}_3}{\text{gi}} \right]$$

3-29

4 Analytik

Aufgrund der Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen in Abwässern kommen in der Wasseranalytik unterschiedliche Analyseverfahren zum Einsatz. Neben der Bestimmung spezifischer Einzelparameter sind Summenparameter ein wichtiger Indikator, um das Ausmaß der Belastung an organischen Stoffen festzustellen (Tabelle 4-1) [23]. Ein Überblick über die eingesetzte Analytik, Messgrößen und -methoden ist im folgenden Kapitel zu finden. Die verwendeten Chemikalien sind in Anhang C: aufgelistet. Details zu den einzelnen Geräten und Funktionsprinzipien sind in den zitierten Literaturstellen beschrieben. Auf die Mess- und Regelparameter der Pilotanlage wird in diesem Kapitel nicht eingegangen. Details zur kontinuierlichen Messgrößenerfassung sind in der Anlagendokumentation [24] zu finden.

Tabelle 4-1: Wasseranalytik Summen- und Gruppenparameter [23]



Die wichtigsten Beurteilungskriterien für Abwässer und deren Behandlungsmöglichkeiten stellen einige summarischen Wirkungs- und Stoffkenngrößen dar. Je nach Anwendung und Ziel der Untersuchungen wurden Summenparameter, Gruppenparameter und spezifische Einzelparameter in den Proben bestimmt. Die gemessenen Parameter und Werte der behandelten Abwässer sind bei den jeweiligen Versuchen und im Anhang aufgelistet.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) / chemical oxygen demand (COD)

Der chemische Sauerstoffbedarf bezeichnet die Masse an Sauerstoff pro Liter, die für die Oxidation organischer Stoffe unter definierten Bedingungen zu Kohlendioxid und Wasser notwendig ist. Als Oxidationsmittel kommt Kaliumdichromat zum Einsatz [23].

Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Der biochemische Sauerstoffbedarf ist die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die von Mikroorganismen bei einer Temperatur von 20 [°C] verbraucht wird, um organische Verbindungen abzubauen. Häufig wird der BSB₅ bestimmt, welcher einer Abbauphase von fünf Tagen entspricht [23].

Gesamter organischer Kohlenstoff / total organic carbon (TOC)

Der gesamte Kohlenstoffgehalt TC (total carbon) setzt sich aus dem TIC (total inorganic carbon), welcher dem gesamten anorganischen Kohlenstoffgehalt (Carbonate und Kohlendioxid) entspricht, und dem gesamten organischen Kohlenstoff TOC (total organic carbon) zusammen. Der TOC lässt sich in den DOC (dissolved organic carbon), den POC (particulate organic carbon) und den VOC (volatile organic carbon) gliedern. Der DOC ist jener organisch gebundene Kohlenstoff aus Verbindungen, die einen Membranfilter der Porenweite 0,45 [µm] passieren. Der POC ist die Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs in ungelösten Verbindungen, die ein Membranfilter der Porenweite 0,45 [µm] nicht durchlässt. Der VOC entspricht dem organisch gebundenen Kohlenstoffs, welcher mit einem Trägergasstrom ausgetrieben werden kann. Der TOC ist jener organisch gebundene (an gelösten oder suspendierten Stoffen) Kohlenstoff, der über die Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes erfasst wird [23,25].

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Die Substanzklasse der halogenorganischen Verbindungen gliedert sich in die Summe der adsorbierbaren (AOX), der extrahierbaren (EOX) und der ausblasbaren (POX) organischen Halogenverbindungen, deren Bestimmung über die Halogenanteile erfolgt [23,25].

Phenolindex

Die Bestimmung des Summenparameters Phenolindex umfasst alle Phenole die eine nachweisliche Farbreaktion zwischen einem Phenol und 4-Aminoantipyrin eingehen. Aufgrund des unterschiedlichen Dampfdruckes ist eine exakte Trennung einzelner Phenolgruppen (Kresole, Xylenole, Phenol, Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon und andere mehrwertige Phenole) nicht möglich [25].

Wasserhärte

Unter dem Begriff Wasserhärte ist die Summe der Äquivalenzkonzentrationen der Erdalkali-Kationen zu verstehen. Dazu zählen hauptsächlich die Calcium- und Magnesiumionen sowie in Spuren Strontium- und Bariumionen.

Weitere Begriffe der Wasserhärte sind:

- Gesamthärte (Summe der Äquivalenzkonzentrationen von Calcium und Magnesium)
- Carbonathärte (temporäre Härte, entspricht der Stoffmengenkonzentration an Hydrogencarbonat)
- Nichtcarbonathärte (permanente Härte, entspricht der Summe der Äquivalenzkonzentrationen von Calcium und Magnesium, die nicht als Hydrogencarbonat vorliegen)
- Resthärte (Härte nach einer Aufbereitungsmaßnahme)

Aus den gelösten Härtebildnern Calcium und Magnesium können unlösliche Verbindungen wie Kalk entstehen, welche Abwasserbehandlungsprozesse durch Ablagerungen empfindlich beeinträchtigen können [26].

4.1 Wasseranalytik Schnelltests

Zur Bestimmung von verschiedenen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen wurden Schnelltests der Firma Macherey-Nagel verwendet. Dadurch konnte eine schnelle, einfache und reproduzierbare Messung durchgeführt werden.

4.1.1 Photometer Küvettentests

Das verwendete Photometer in Kombination mit einem Thermoblock der Firma Macherey-Nagel konnte für eine Vielzahl von Wasseranalysen eingesetzt werden. Neben der standardmäßigen Bestimmung von Extinktion und spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei unterschiedlichen Wellenlängen war eine Detektion von spezifischen Substanzen möglich. Die vordosierten Reagenzien in den Rundküvetten und die Vorgehensweise nach Analysevorschrift waren an die zu messende Substanz angepasst. Wichtige Parameter wie der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) und eine Vielzahl von anorganischen Substanzen konnten durch chemisch-analytischen Probenaufschluss bestimmt werden. Die Konzentration der jeweiligen Substanzen wurde nach dem Probenaufschluss photometrisch bestimmt. Das eingesetzte Equipment und die Küvettentests sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Tabelle 4-2: Wasseranalytik Photometer

Spektralphotometer	Wasseranalytik	
Gerät	Macherey-Nagel Photometer NANOCOLOR + Thermoblock NANOCOLOR VARIO compact	
Detektor	UV/VIS	
Photometer	Rechteckküvetten: Bestimmung der Extinktion und SAK-Wertes: SAK ₂₅₄ , SAK ₄₃₆ , SAK ₅₂₅ , SAK ₆₂₀	
Schnelltests	Rundküvetten mit vordosierten Reagenzien	
Eingesetzte Tests NANOCOLOR	Ammonium 10/50/200 AOX 3 BSB 5 Carbonat Härte 15 Chlorid 50/200 Chlor/Ozon 2 CSB 160/1500/10000 Härte 20 Nitrat 50	Nitrit 2 Peroxid 2 Phenol-Index 5 Phosphat 15 Sulfat 200/1000 Sulfid 3 Sulfit 10/100 TOC 600 TNb gesamt-Stickstoff 22

4.1.2 Testpapiere, Teststäbchen mit Farbvergleich

Zum schnellen und halbquantitativen Nachweis von Substanzen wurden Testpapiere und Teststreifen der Firma Macherey-Nagel eingesetzt (vgl. Tabelle 4-3). Zur Durchführung der Analyse wurden die Stäbchen in die Versuchslösung getaucht. Nach kurzer Reaktionszeit konnte durch einen Farbumschlag die Konzentration abgeschätzt werden.

Tabelle 4-3: Wasseranalytik Testpapiere

Testpapiere	Wasseranalytik	
Material	Testpapier, Messstreifen	
Eingesetzte Tests QUANTOFIX	Chlor Chlor Sensitive Chlorid	Eisen 100 Eisen 1000 Peroxid 25/100/1000

4.2 TOC-Analyse

Bei der Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs wird der gemeinsame Strukturbestandteil Kohlenstoff der organischen Substanzen erfasst. Es werden alle in der Probe befindlichen organischen Kohlenstoffverbindungen möglichst vollständig oxidiert und anschließend das entstandene Kohlendioxid bestimmt. Die Oxidation kann mit geeigneten Oxidationsmitteln, Bestrahlung mit UV-Licht oder im Hochtemperaturofen unter Sauerstoffzufuhr erfolgen [25].

Als Standardmethode kam zur Bestimmung des TOC die Differenzmethode (TIC/NPOC) zum Einsatz. Abhängig von den Inhaltsstoffen der untersuchten Proben mussten leichtflüchtige organische Substanzen (VOC) bei der TOC-Analytik berücksichtigt werden. Diese Substanzen (VOC) wurden getrennt mit der POC/TIC/NPOC (P: purgable, NP: non purgable) Methode gemessen. Das verwendete Gerät und die Methoden sind in Tabelle 4-4 zu finden.

Tabelle 4-4: TOC-Analytik

TOC	TOC-Analytik
Gerät	Elementar liquiTOC II
Detektor	Infrarot
Methode	Differenzmethode TIC/NPOC POC/TIC/NPOC

4.3 HPLC-Analyseverfahren

Die HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) ist ein Trennverfahren bei der eine Stofftrennung durch Verteilung zwischen einer mobilen flüssigen Phase (Eluent) und einer stationären Phase (Trennsäule) unter hohem Druck erfolgt. Mit diesem Analyseverfahren können nicht flüchtige organische Substanzen bestimmt werden [25].

Die HPLC-Analyse kam zur Bestimmung von Bisphenol S (BPS) und Bisphenol A (BPA) zum Einsatz. In Tabelle 4-5 sind die verwendete Methode und eingesetzten Geräte aufgelistet.

Tabelle 4-5: HPLC-Analytik Bisphenol S / Bisphenol A

HPLC	BPS / BPA Analytik	
Gerät	Dionex Ultimate 3000	
Säule	LiChrospher 100 RP-18 (5 [µm])	
Detektor	UV-VIS	BPS: 260 [nm] BPA: 285 [nm]
Mobile Phase A	Acetonitril + 0,1 [%] Ameisensäure	
Mobile Phase B	H ₂ O + 0,1 [%] Ameisensäure	
Waschlösung	90 [%] MeOH + 10 [%] H ₂ O	

Bei der Messung von gelöstem Bisphenol S und Bisphenol A wurden die Proben mit einem 0,45 [µm] Spritzenfilter filtriert und je nach Konzentration mit MeOH verdünnt. Bei Proben, in denen die Löslichkeitsgrenze der Zielsubstanzen überschritten wurde, war eine zusätzliche Probenvorbereitung notwendig. Für die Analyse des gesamten Bisphenol S und Bisphenol A (inklusive ausgefallener Substanz) wurde 1 [ml] mit MeOH auf 100 [ml] aufgefüllt und im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurde die Probe filtriert (0,45 [µm] Spritzenfilter) und in die HPLC eingespritzt. Die Auswertung erfolgte über einen Peakflächenvergleich der erhaltenen Chromatogramme. Die Methodenparameter und die Gradientenfahweise sind in Tabelle 4-6 eingetragen.

Tabelle 4-6: Methodenparameter HPLC-Analytik Bisphenol S / Bisphenol A

HPLC	BPS / BPA Methode			
Pumpe	1 [ml/min]			
Einspritzvolumen	5 – 80 [µl]			
Laufzeit / Nachlaufzeit	15 [min]		2 [min]	
Gradient	Zeit [min]	Phase B [%]	Durchfluss [ml/min]	Druck [bar]
	0	95	1	400
	8	20	1	400

4.4 GC-Analyseverfahren

Bei der Gaschromatographie erfolgt die Trennung zwischen einem inerten Gas (mobile Phase) und einer festen Säule (stationäre Phase). Diese Analysemethode ist für Substanzen einsetzbar, die einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen und unzersetzt verdampfbar sind [27].

Mit dem Gaschromatographen wurden die Substanzen 1,4-Dioxan, Ethanol, Tetrahydrofuran und Aceton bestimmt. Die Proben wurden unverdünnt vermessen. Die Konzentration der

Inhaltsstoffe wurde über die Peak-Flächen der Chromatogramme ausgewertet. In Tabelle 4-7 sind die Methodenparameter aufgelistet.

Tabelle 4-7: Methodenparameter GC-Analytik

GC	Methode		
Gerät	Agilent 7890A		
Säule	ROTI®CAP-WAX 30 [m] x 0,32 [mm] x 0,5 [µm]		
Detektor	FID: 250 [°C]		
Mobile Phase	Helium: 20 [psi] konstanter Druck		
Einlass	Splitlos: 250 [°C]		
Einspritzvolumen	1 [µl]		
Temperaturprofil Ofen	Temp./Zeit [°C/min]	Temp. [°C]	Haltezeit [min]
		45	3
	5	50	1
	25	75	5
	15	175	0

4.5 Atomabsorptionsspektrometrie

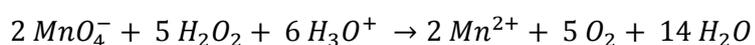
Basierend auf der Resonanzabsorption von Gasen kann die Atomabsorptionsspektrometrie zum Nachweis und zur quantitativen Analyse von Elementen verwendet werden [27]. Diese Messmethode wurde dazu verwendet Calcium und Magnesium in den Abwasserproben quantitativ zu bestimmen. Die eingesetzten Hohlkathodenlampen, das Brenngasverhältnis und die verwendeten Geräte sind in Tabelle 4-8 beschrieben.

Tabelle 4-8: AAS-Analytik Calcium / Magnesium

AAS	Ca / Mg Analytik
Gerät	Perkin Elmer AAnalyst 400
Brenngas	Luft-Acetylen (Verhältnis 4+1)
Hohlkathodenlampe	Calcium: 422,7 [nm] Magnesium: 285,2 [nm]

4.6 Titration

Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen wurden die Proben unter Anwesenheit von Schwefelsäure mit einer Kaliumpermanganatlösung titriert [28]. Die potentiometrische Titrationsmethode läuft nach Formel 4-1 ab. Das eingesetzte Equipment und die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4-9 aufgelistet.



4-1

Tabelle 4-9: Titration Wasserstoffperoxid

Titration	H₂O₂ Analytik	
Gerät	Metrohm Titrino 794 Basic	
Elektrode	kombinierte Pt-Elektrode	
Methode	Potentiometrische Wendepunkttitration	
Chemikalien	KMnO ₄ H ₂ SO ₄	MnSO ₄ Na-Oxalat

4.7 Multiparameter-Messgeräte Thermo Scientific

Für die kontinuierliche Prozessparameterüberwachung im Labormaßstab wurden Messgeräte der Firma Thermo Scientific eingesetzt. Abhängig von der Geräteausführung konnten bis zu vier Parameter gleichzeitig online gemessen werden (vgl. Tabelle 4-10). Die dafür notwendigen Messelektroden wurden entweder im Vorlagebehälter oder direkt in der Prozessleitung der Versuchsanlage installiert.

Tabelle 4-10: Multiparameter Messgerät

Multiparameter	pH, Temperatur, DO, Leitfähigkeit	
Gerät	Thermo Scientific Orion	
	2-star 3-star plus	4-star plus 5-star plus
Messparameter	pH Temperatur	Leitfähigkeit Gelöster Sauerstoff

4.8 Wasserstoffperoxid-Messgerät ProMinent

Mit dem Messgerät der Firma ProMinent konnte die Wasserstoffperoxidkonzentration in den Laborversuchen online bestimmt werden (vgl. Tabelle 4-11). Bestehend aus einem Mess- und Regelgerät, einer Durchflusszelle sowie einem Photometer zur Kalibrierung, wurde die Messung in einem Bypassstrom des Versuchsaufbaues integriert.

Tabelle 4-11: Wasserstoffperoxid Online-Messung

H₂O₂-Messung	H₂O₂
Gerät	ProMinent DULCOMETER D1C PER + Photometer DULCOTEST DT3
Messparameter	H ₂ O ₂ Temperatur

5 Versuchsanlagen

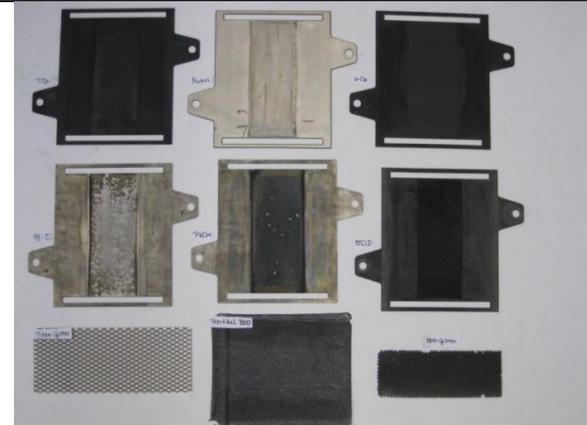
Zur Durchführung der Versuche wurden verschiedene Aufbauten im Labor- und Pilotmaßstab realisiert. Es wurden Elektrolysezellen unterschiedlicher Größe, UV-Reaktoren und ein Ozongenerator sowie Messgeräte zur Datenaufzeichnung in den Versuchständen integriert.

5.1 Laboranlagen

5.1.1 Elektrochemische Versuche

Bei der anodischen Oxidation von Abwasser kommen, aufgrund ihrer Eigenschaft sehr reaktive Hydroxylradikale bilden zu können, hauptsächlich bor-dotierte Diamantelektroden zum Einsatz. Details zu den Anodenmaterialien für die Generierung von Hydroxylradikalen sind in Kapitel 6.1 zu finden. Die elektrochemische Generierung von Wasserstoffperoxid ist hingegen eine Reduktionsreaktion an der Kathode. Häufig werden dreidimensionale Kathoden eingesetzt, um die aktive Reaktionszone zu vergrößern. Weiterführende Informationen zur insitu Herstellung von H_2O_2 sind in Kapitel 6.7 aufgeführt. Die Materialauswahl der Elektroden ist daher ein wichtiger Faktor in jedem Elektrolyseprozess. In Tabelle 5-1 sind die zur Verfügung stehen Elektrodenmaterialien abgebildet.

Tabelle 5-1: Anoden-, Kathodenmaterialien

	
<ul style="list-style-type: none"> • DSA – Titan • PtTi – Platin beschichtetes Titan • Titan Gitter • Nickel • PbOx – Bleioxid beschichtets Titan • IrOx – Iridiumoxid beschichtetes Titan • Partikel BDD – Bor-dotierte Diamantpartikel in PTFE-Folie • BDD – Bor-dotierter Diamant auf Niob • BDD Gitter – Bor-dotierter Diamant auf Titangitterstruktur 	<ul style="list-style-type: none"> • Kupfer • CFC – Carbon forced carbon • Edelstahl 1.4301 • RVC – Reticulated vitreous carbon • Filz - Kohlenstofffilz

5.1.1.1 Anodische Oxidation von Abwasser

Der elektrochemische Versuchsaufbau wurde für eine Batch-Fahrweise ausgeführt. In Abbildung 5-1 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Das Versuchsabwasser wurde mit einer regelbaren Pumpe vom Pufferbehälter durch die Elektrolysezelle gepumpt. Die Probenahme erfolgte mit einer Spritze entweder aus der Leitung oder direkt aus dem Pufferbehälter. Messsonden für pH-Wert, Temperatur, gelöster Sauerstoff und Leitfähigkeit wurden im Pufferbehälter eingebaut. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Kryostaten konstant gehalten.

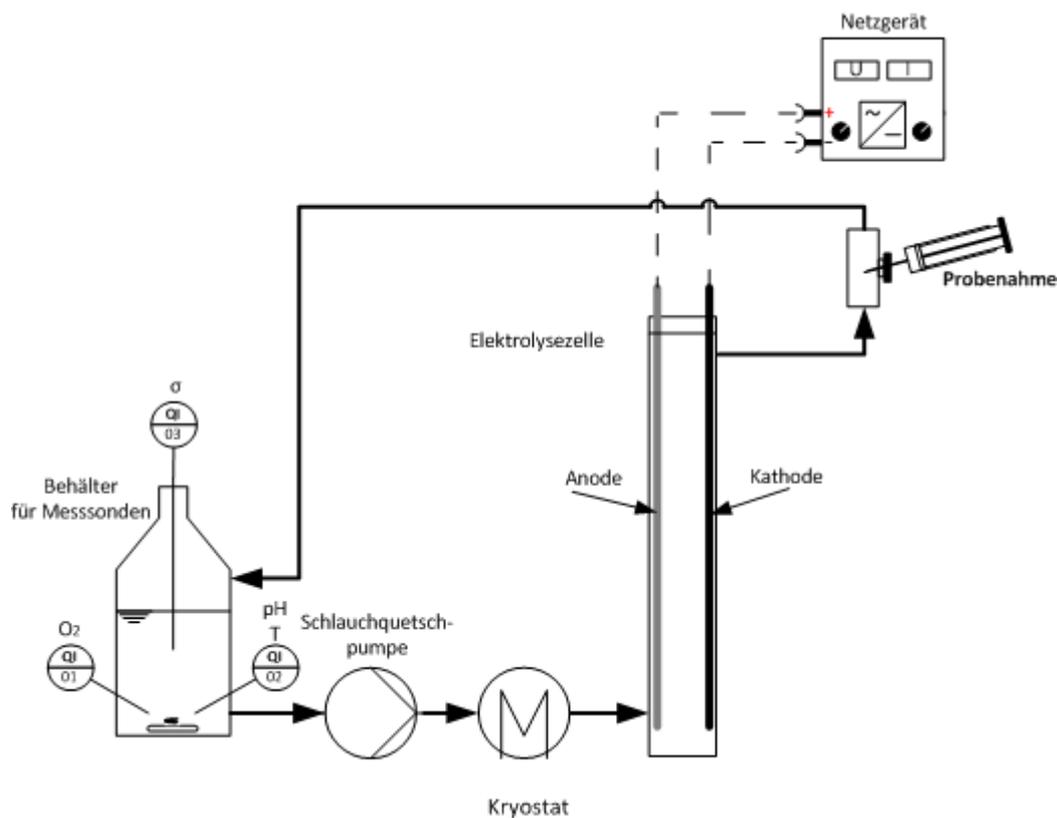
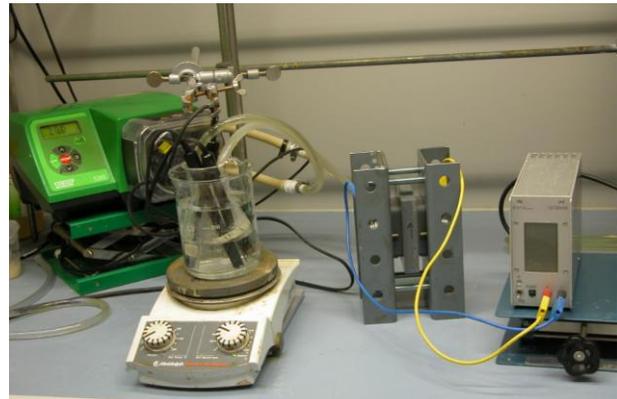


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Laboranlage

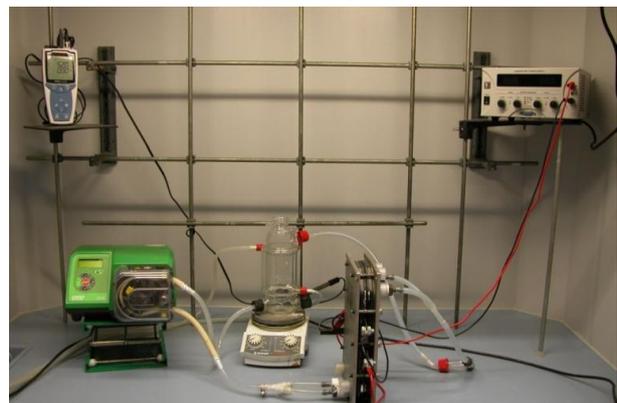
In Abhängigkeit von den Versuchsvorgaben kamen unterschiedliche Elektrolysezellen und Elektrodenmaterialien zum Einsatz. Nähere Angaben sind bei den jeweiligen Versuchen zu finden. Details zur Zellkonstruktion, Materialwahl und Stromkontaktierung werden in Kapitel 7.1 diskutiert. Die Spezifikationen der Laborzellen sind Tabelle 5-2 aufgelistet.

Tabelle 5-2: Spezifikation Elektrolyse

Elektrolyse I		
aktive Fläche (einseitig)	0,00175	[m ²]
Batchvolumen	0,2 – 0,4	[l]
Stromdichte	0 – 1000	[A/m ²]
Elektrodenpalt	4,5 (fix)	[mm]
Elektroden- geometrie	50 x 35 (60 x 45)	[mm] (Dichtung)
Zelle	Eigenkonstruktion	
Gleichrichter	Bolz electronic TGT30V2A	



Elektrolyse II		
aktive Fläche (einseitig)	0,02 (variabel)	[m ²]
Batchvolumen	1 – 3	[l]
Stromdichte	0 – 2000	[A/m ²]
Elektrodenpalt	3 – 5 (variabel)	[mm]
Elektroden- geometrie	159 x 126 (185 x 151)	[mm] (Dichtung)
Zelle	Elektrocell MP	
Gleichrichter	EA-PS3016-40B	



Elektrolyse III		
aktive Fläche (beidseitig)	0,075	[m ²]
Batchvolumen	5 – 10	[l]
Stromdichte	0 – 1000	[A/m ²]
Elektrodenpalt	2 (fix)	[mm]
Elektroden- geometrie	250 x 150	[mm]
Zelle	DiaCCon Bärbel	
Gleichrichter	Munk E230G20/75	



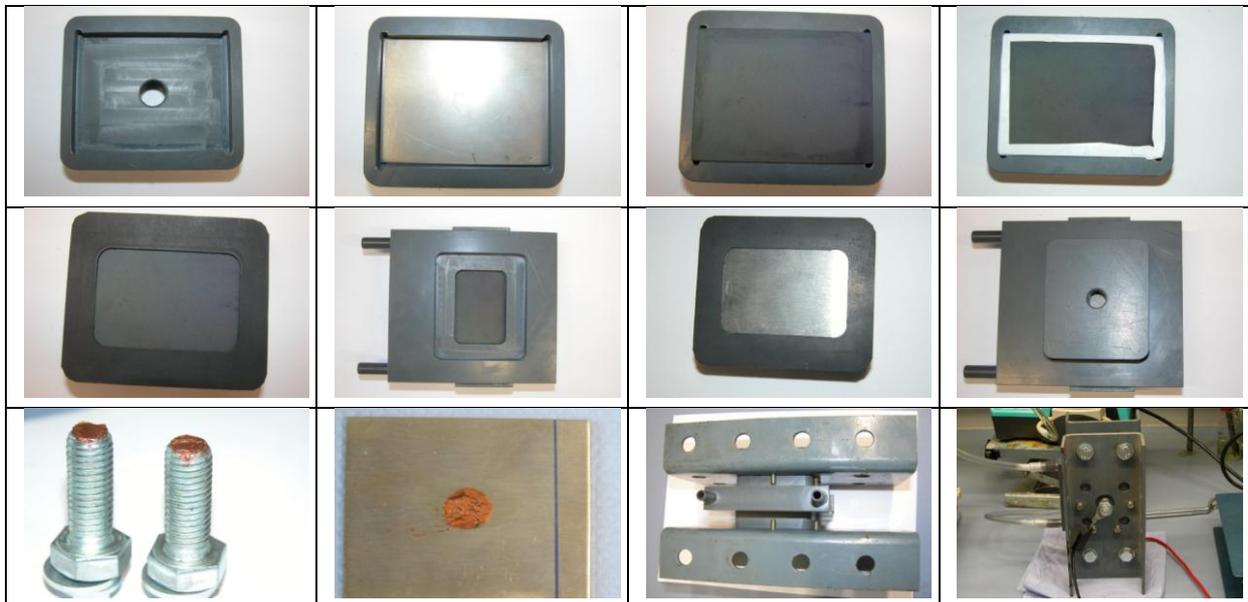
5.1.1.1.1 Aufbau Elektrolysezelle I

Der selbstkonstruierte Durchflussreaktor wurde für die Versuche nach Tabelle 5-3 in monopolarer Verschaltung zusammengebaut.

Hauptkomponenten:

- Metallklemmplatten zur Verpressung
- Elektrodenaufnahme
- Anode/Kathode,
- Stromaufgeberplatte zur Kontaktierung der Elektroden
- Dichtungsband Teflon
- Dichtung Viton
- Zwischenstück für den Flüssigkeitstransport
- Schrauben mit Cu-Paste zur Kontaktierung

Tabelle 5-3: Aufbau Elektrolysezelle I



Die Kontaktierung der Elektroden erfolgte über eine Stromaufgeberplatte, eine Schraubverbindung und Kupferleitpaste. Der Versuchsaufbau Elektrolysezelle I wurde hauptsächlich dazu verwendet, um neue Anodenmaterialien zu testen. Der Vorteil der Konstruktion ist, dass relativ kleine und dadurch kostengünstige Elektroden eingesetzt werden können.

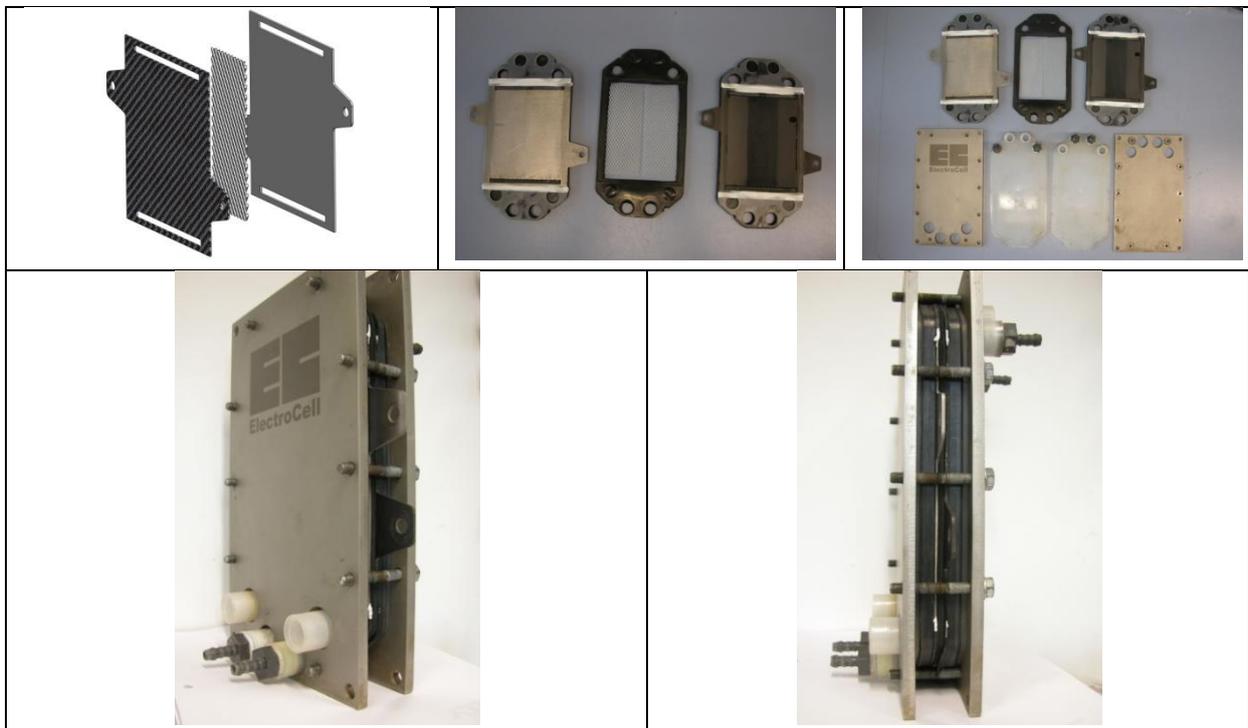
5.1.1.1.2 Aufbau Elektrolysezelle II

In diesem Versuchsaufbau kam eine Elektrolysezelle (Electrocell MP) der Firma Electrocell zum Einsatz. In Tabelle 5-4 ist der Zusammenbau der monopolaren Zelle dargestellt.

Hauptkomponenten:

- Metallklemmplatten
- Schlauchanschlussplatten
- Anschlussplatten für die Flüssigkeitsverteilung
- Anode/Kathode
- Turbulenzpromotor zur Erhöhung des Stofftransportes
- Dichtungen Viton
- Dichtungsband Teflon

Tabelle 5-4: Aufbau Elektrolysezelle II



Die seitlichen Laschen der Elektroden dienen zur Stromkontaktierung. Der Elektrodenabstand und die aktive Elektrodenfläche konnten flexibel eingestellt werden, abhängig von den gewählten Dichtungen und Zwischenstücken. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten im Zusammenbau und in der Materialauswahl wurde ein Großteil der Laborversuche mit dem Versuchsaufbau Elektrolysezelle II durchgeführt.

5.1.1.1.3 Aufbau Elektrolysezelle III

Die Elektrolysezelle „Bärbel“ der Firma DiaCCon besteht aus einem festverschraubten Elektrodenstack. Abhängig von der benötigten Elektrodenfläche können mehrere Elektroden monopolar kontaktiert werden. Der Zellaufbau ist in Tabelle 5-5 dargestellt.

Hauptkomponenten:

- Gehäuse für Elektrodenstack
- Platzhalter Gehäuse
- Elektrodenstack: Anode/Kathode
- Kontaktierungshülse Ti (Anode), 1.4301 (Kathode)
- Kontaktierungsscheiben Ti (Anode), 1.4301 (Kathode)
- Kupferbolzen
- Distanzscheiben für Abstand Elektroden
- Dichtung Viton

Tabelle 5-5: Aufbau Elektrolysezelle III



Die Stromkontaktierung zu den einzelnen Elektroden erfolgt in dieser Bauweise über Kontaktierungshülsen aus Titan (Anode) oder Edelstahl (Kathode). Um einen hohen Strom bei geringem Widerstand in die Elektroden leiten zu können, war die Hülse mit einem Kupferbolzen verschraubt. Der Versuchsaufbau Elektrolyse III wurde dazu verwendet, um größere Mengen an Abwasser in einem Versuch behandeln zu können und um den elektrochemischen Prozess für den Scale-up in den Pilotmaßstab zu beurteilen.

5.1.1.2 Insitu H_2O_2

Die Versuche zur elektrochemischen Generierung von Wasserstoffperoxid wurden im Batchbetrieb und in kontinuierlicher Fahrweise betrieben. Die Untersuchungen wurden mit verschiedenen Zellkonstruktionen und Betriebsparametern durchgeführt.

5.1.1.2.1 Batch-Betrieb Insitu H_2O_2 I

Im Batch-Betrieb wurde eine geteilte Elektrolysezelle verwendet. Der Versuchsaufbau war durch eine Kationentauschermembran in einen Anolyt- und Katholytkreislauf getrennt. Zwei Schlauchquetschpumpen förderten die Medien von den Vorlagebehältern in die Elektrolysezelle. Proben wurden direkt aus dem Rücklauf der Katholytleitung mit einer Spritze gezogen. Die Temperatur, der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und der gelöste Sauerstoff konnten mit Sonden in den Vorlagebehältern gemessen werden. Als Kathoden wurden dreidimensionale Kohlenstoffelektroden (RVC) verwendet. Die Elektrolysezelle wurde mit einer PTFE-Fritte mit Sauerstoff oder Luft begast. Abbildung 5-2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau im Batchbetrieb und den Aufbau der Elektrolysezelle.

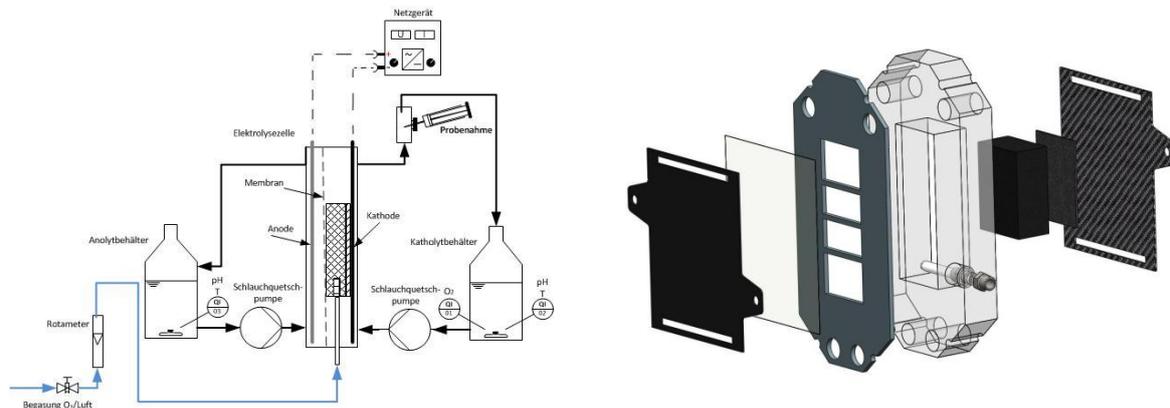


Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau: Insitu H_2O_2 I [29]

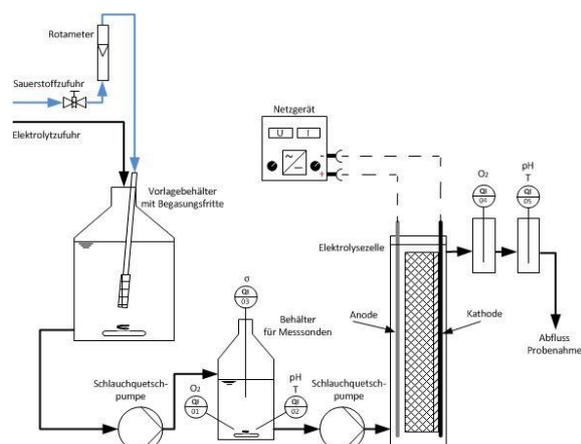
Die Kathode bestand aus der Stromaufgeberplatte (CFC), einem Kohlenstofffilz und einem dreidimensionalen, porösen Kohlenstoffschaum (RVC). Der benötigte Raum für die dreidimensionale Elektrode wurde mit einem entsprechenden Zwischenstück, welches die Elektrode umschließt und nach außen abdichtet, realisiert. Dieser dreiteilige Elektrodenaufbau wurde mit den Streben eines weiteren Zellzwischenstückes verpresst, um eine sichere Stromkontaktierung gewährleisten zu können. Die Freiräume an den Seiten des Kohlenstoffschaumes wurden mit Material aus Kohlenstoffhartfilz ausgefüllt, um bypass-Ströme des Elektrolyten innerhalb der Zelle zu vermeiden. Die Spezifikationen der Elektrolysezelle für die insitu Wasserstoffperoxidgenerierung in Batch-Fahrweise sind in Tabelle 5-6 aufgelistet.

Tabelle 5-6: Spezifikation Elektrolysezelle: Insitu H₂O₂ I

Insitu H ₂ O ₂ I		
aktive Fläche (einseitig)	0,01	[m ²]
Batchvolumen	0,75 – 1,25	[l]
Stromdichte	0 – 150	[A/m ²]
Kathode	Poröser Kohlenstoffschaum(RVC)/Kohlenstofffilz/ Kohlenstoffplatte (CFC)	
Anode	IrO ₂	
Elektroden- Geometrie (CFC)	159 x 126 (185 x 151)	[mm] (Dichtung)
Elektroden-Geometrie (RVC)	Höhe: 80 Breite:60 Dicke: 40	[mm]
Membran	Kationentauschermembran FumaSep FKB	
Begasung	O _{2, rein} /Luft durch PTFE-Fritte direkt in den Kathodenraum oder RVC	
Zelle	Elektrocell MP	
Gleichrichter	EA-PS3016-40B	

5.1.1.2.2 Kontinuierlicher Betrieb Insitu H₂O₂ II

Im kontinuierlichen Betrieb wurde die Elektrolysezelle nicht direkt begast. Der Gaseintrag im Elektrolyten zur Einstellung einer gelösten Gaskonzentration erfolgte mit einer Glasfritte in einem Vorlagebehälter vor der Zelle. Mit einer Schlauchquetschpumpe wurde die Elektrolytlösung in einen zusätzlichen Entgasungsbehälter gepumpt. Anschließend konnte das blasenfreie Medium in der Elektrolysezelle behandelt werden. Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und gelöster Sauerstoff wurden kontinuierlich vor und nach der Zelle aufgezeichnet.

Abbildung 5-3: Schematischer Aufbau: Insitu H₂O₂ II [29]

Der elektrochemische Durchflussreaktor für die kontinuierliche Fahrweise wurde ohne Membran zusammengebaut. Die Konstruktion, Kontaktierung und Verpressung der dreidimensionalen Kathode erfolgte gleich wie bei der Zelle im Batchbetrieb. Der Kohlenstoffschaum (RVC) wurde mit den Streben eines Zellzwischenstückes an einen Kohlenstofffilz und die Aufgeberelektrode (CFC) gepresst. Der freie Kathodenraum wurde durch entsprechenden Zuschnitt des Kohlenstoffschaumes (RVC) minimiert, um eine größtmögliche Elektrodenfläche nutzen zu können. In Tabelle 5-7 sind die Details zum Aufbau der Elektrolysezelle eingetragen.

Tabelle 5-7: Spezifikation Elektrolysezelle: Insitu H₂O₂ II

Insitu H₂O₂ II		
aktive Fläche (einseitig)	0,01	[m ²]
Batchvolumen	0,75 – 1,25	[l]
Stromdichte	0 – 150	[A/m ²]
Kathode	Poröser Kohlenstoffschaum(RVC)/Kohlenstofffilz/ Kohlenstoffplatte CFC	
Anode	BDD-Platte	
Elektroden- Geometrie (CFC)	159 x 126 (185 x 151)	[mm] (Dichtung)
Elektroden-Geometrie (RVC)	Höhe:120 -160 Breite:60 Dicke:8 - 40	[mm]
Membran	keine	
Begasung	O _{2, rein} /Luft durch Glas-Fritte im Vorlagebehälter	
Zelle	Elektrocell MP	
Gleichrichter	EA-PS3016-40B	

5.1.2 Photochemische Versuche

In der photochemischen Versuchsanlage I wurde ein Tauch- und Kühlrohr im Laborreaktor verwendet. Die Temperatur konnte mit einem Kryostat über das Kühlrohr konstant gehalten werden. Eine hohe Durchmischung im Reaktor wurde mit einem Magnetrührer erreicht, während die Probenahme mittels Spritze direkt aus dem Reaktor erfolgte. In Abbildung 5-4 ist der photochemische Versuchsaufbau I abgebildet.

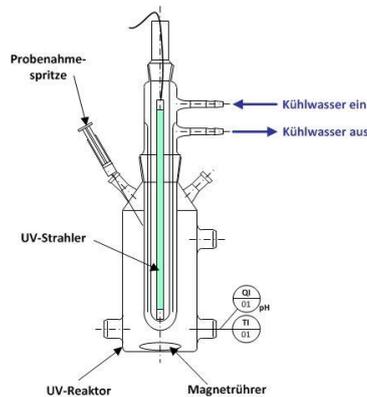


Abbildung 5-4: Schematischer Aufbau, photochemische Versuchsanlage I [30]

Die Versuchsanlage II wurde in Batch-Fahrweise betrieben. Das zu behandelnde Abwasser wurde mit einer Schlauchquetschpumpe aus einem Pufferbehälter in einen Rohrreaktor gepumpt. Die Temperatur wurde mit einem Kryostat konstant gehalten. In diesem Versuchsaufbau wurde kein zusätzliches Kühlrohr im Rohrreaktor verwendet. Die Probenahme erfolgte mittels Spritze direkt aus der Leitung. Neben der Messung von pH-Wert, Temperatur, gelöstem Sauerstoff und Leitfähigkeit wurde eine online H_2O_2 -Messung im Versuchsaufbau installiert. Um die Versuchslösung mit Sauerstoff oder mit Stickstoff begasen zu können, wurde eine Begasungsfritte in den Vorlagebehälter eingebaut. Der Aufbau der Versuchsanlage II ist in Abbildung 5-5 dargestellt.

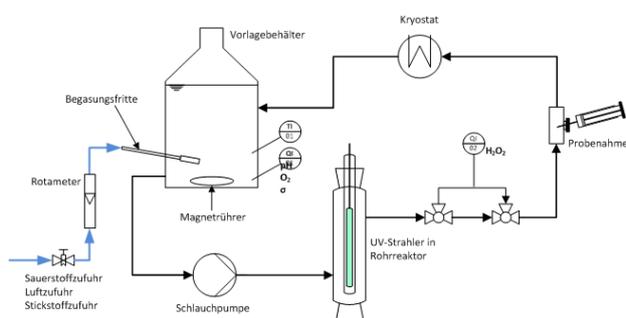


Abbildung 5-5: Schematischer Aufbau photochemische Versuchsanlage II [30]

Vor der Inbetriebnahme wurde der UV-Reaktor mit Alufolie umwickelt, um die Umgebung gegen Blendung und schädliche Strahlung zu schützen. Die Strahler wurden in einem Tauchrohr aus Quarzglas mit einem Transmissionsgrad von $T = 92$ [%] im Rohrreaktor installiert. Die eingesetzten Reaktoren bestanden aus Borosilikatglas, welches nur für eine Strahlung über einer Wellenlänge von 290 [nm] durchlässig war. Abhängig von den Versuchsbedingungen kamen unterschiedliche Strahlungsquellen zum Einsatz.

Für die photochemischen Versuche wurden Niederdruck- und Mitteldruckstrahler der Firma Heraeus Noblelight eingesetzt. Bei den Niederdruckstrahlern handelte es sich um monochromatische Strahler mit einer Hauptemissionslinie bei $\lambda=254$ [nm]. Der Mitteldruckstrahler hatte ein Emissionsspektrum von $\lambda=200$ [nm] bis $\lambda=600$ [nm] bei hoher Leistungsdichte. Eine Vielzahl von chemischen Reaktionen können in diesem Spektrum angeregt werden, wodurch der Mitteldruckstrahler für eine große Anzahl von Anwendungen eingesetzt werden kann. In Tabelle 5-8 sind die technischen Daten der zur Verfügung stehenden Strahlertypen aufgelistet. Die Emissionsspektren von Nieder- und Mitteldruckstrahler sind in Abbildung 5-6 abgebildet. Für die Laborversuche im Abwasserbereich kamen der leistungsstärkere Niederdruckstrahler NNI 40/20 und auch der Mitteldruckstrahler TQ 150 zum Einsatz.

Tabelle 5-8: Strahlertypen Photochemische Versuche

Strahlertyp	ND-Strahler NNI 40/20	
Elektrische Leistung Strahlende Länge	35 [W] 220 [mm]	
Strahlertyp	ND-Strahler TNN 15/32	
Elektrische Leistung Strahlende Länge	15 [W] 170 [mm]	
Strahlertyp	Mitteldruckstrahler TQ 150	
Elektrische Leistung Strahlende Länge	150 [W] 44 [mm]	

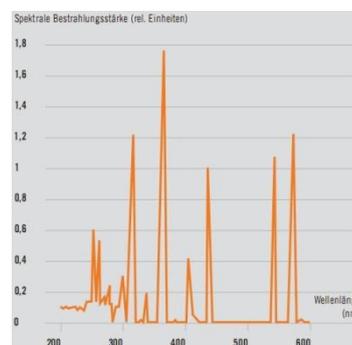


Abbildung 5-6: Emissionsspektrum ND-Strahler (links) und MD-Strahler (rechts) [31]

5.1.3 Ozonierung

In den Laborversuchen mit Ozon wurde das Abwasser in einem Behälter über eine Glasfritte mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen begast. Zur Ozonerzeugung diente ein Ozongenerator Model GSF 025.2 der Firma SORBIOS (vgl. Tabelle 5-9). Dieser Generator erzeugte Ozon aus technischem Sauerstoff nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung. Als Betriebsgas wurde Sauerstoff der Reinheit 4.5 (99,995 [Vol %] O₂) zur Vermeidung von Wasser und Kohlenwasserstoffen im Gas verwendet. Feuchtigkeit kann die Ozonausbeute verringern und Kohlenwasserstoffe können mit Ozon zu CO₂ und Wasser reagieren. Wenn Luft als Betriebsgas eingesetzt wird, ist mit einer wesentlich schlechteren Ozonausbeute zu rechnen. Zusätzlich muss die Luft vor dem Eintritt in den Generator getrocknet werden. Zur Kühlung des Gerätes war eine permanente Laufwasserkühlung installiert, um die erzeugte Wärme des Generators abzuführen. Vor der Inbetriebnahme muss eine zuverlässige Kühlung gewährleistet sein, um Beschädigungen des Generators zu vermeiden.

Der Ozongenerator ist mit einem Ozonmonitor Modell OMH 200.2 gekoppelt, um die erzeugte Ozonkonzentration im Gasstrom messen zu können. Die Messung basiert auf der charakteristischen UV-Absorption von Ozon bei einer Strahlung von $\lambda=254$ [nm], erzeugt mit einer Quecksilber-Niederdruck-Lampe. Der Abschwächungsgrad der Strahlung dient als Maß für die produzierte Ozonkonzentration. Das gesamte Equipment (Generator, Monitor, Regel- und Steuereinheit) war in einem Schaltschrank installiert (vgl. Abbildung 5-7).

Tabelle 5-9: Technische Daten Ozongenerator SORBIOS GSF 025.2

Typ GSF	025.2	
Ozonmonitor	OMH 200.2	
Nennproduktion	25	[g/h]
Nennkonzentration	50	[g/m ³]
Max. Ozonkonzentration	ca. 180	[g/m ³]
Leistungsaufnahme	0,4	[kW]



Abbildung 5-7: Ozongenerator GSF 025.2/Ozonmonitor OMH 200.2

Die Ozonkonzentration wurde über den Gasvolumenstrom und die angelegte Spannung am Ozongenerator eingestellt. Das produzierte Ozon-Sauerstoffgemisch wurde mit einer Schlauchverbindung durch eine Glasfritte in den Vorlagebehälter geleitet. Aufgrund der porösen Struktur der Fritte und des verwendeten Magnetrührers konnte eine gute Durchmischung des Reaktionsgases in der Flüssigkeit erreicht werden. Die Versuche wurden im Batch-Betrieb durchgeführt und die erforderliche Verweilzeit sowie benötigte Ozonfracht aufgezeichnet. Die Probenahme erfolgte mit einer Spritze direkt aus dem

Vorlagebehälter. Zusätzlich wurden pH-Wert und Temperatur während der Versuche aufgezeichnet.

Als Sicherheitseinrichtung war nach dem Vorlagebehälter ein Ozonerstörer, bestehend aus einem UV-Niederdruckstrahler (Strahlertyp: NNI 40/20) und einer Waschflasche, installiert. Dadurch konnte das im Abgasstrom nicht reagierte Ozon zuverlässig zerstört werden. Der UV-Strahler wurde vor Versuchsstart aktiviert und der Reaktor zur Ozonerstörung mit Alufolie umwickelt. Anschließend wurden die Ozonproduktion und die Begasung der Abwasserprobe gestartet. Nach Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen wurde das Abgas über den Ozonerstörer durch eine Abgasleitung ins Freie geleitet. In Abbildung 5-8 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

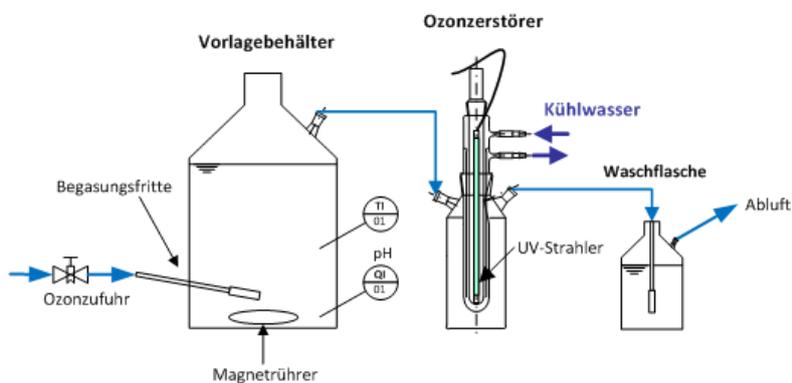


Abbildung 5-8: Schematischer Aufbau Ozonierung

5.2 Pilotanlagen

Im Pilotmaßstab wurden die Versuche in einer Multifunktionsanlage durchgeführt. Die mobile Anlage war in einem Container untergebracht in dem elektrochemische und photochemische Prozesse untersucht werden konnten (vgl. Abbildung 5-9). In den Pilotversuchen kamen nur die Elektrolysezellen zum Einsatz, die UV-Strahler wurden nicht verwendet. Die Elektrolysezellen sind Prototypenanfertigungen, Details zur Konstruktion und Aufbau der Zellen sind in Kapitel 7.2 zu finden. Durch mehrere Schnellkupplungen konnte die Verrohrung der Anlage mit Schläuchen flexibel gestaltet werden, dadurch war es möglich die Prozessführung individuell an die Versuche anzupassen. In Abbildung 5-10 ist ein vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage dargestellt. Eine ganzseitige Darstellung ist in Anhang D: Abbildung 13-1 zu finden. Auf eine detaillierte Beschreibung und Auflistung des verbauten Equipments sowie der Instrumentierung wird in dieser Darstellung verzichtet. Für weiterführende Informationen wird auf die Dokumentation der Containeranlage verwiesen [24].



Abbildung 5-9: Mobile Pilotanlage für AOP-Versuche

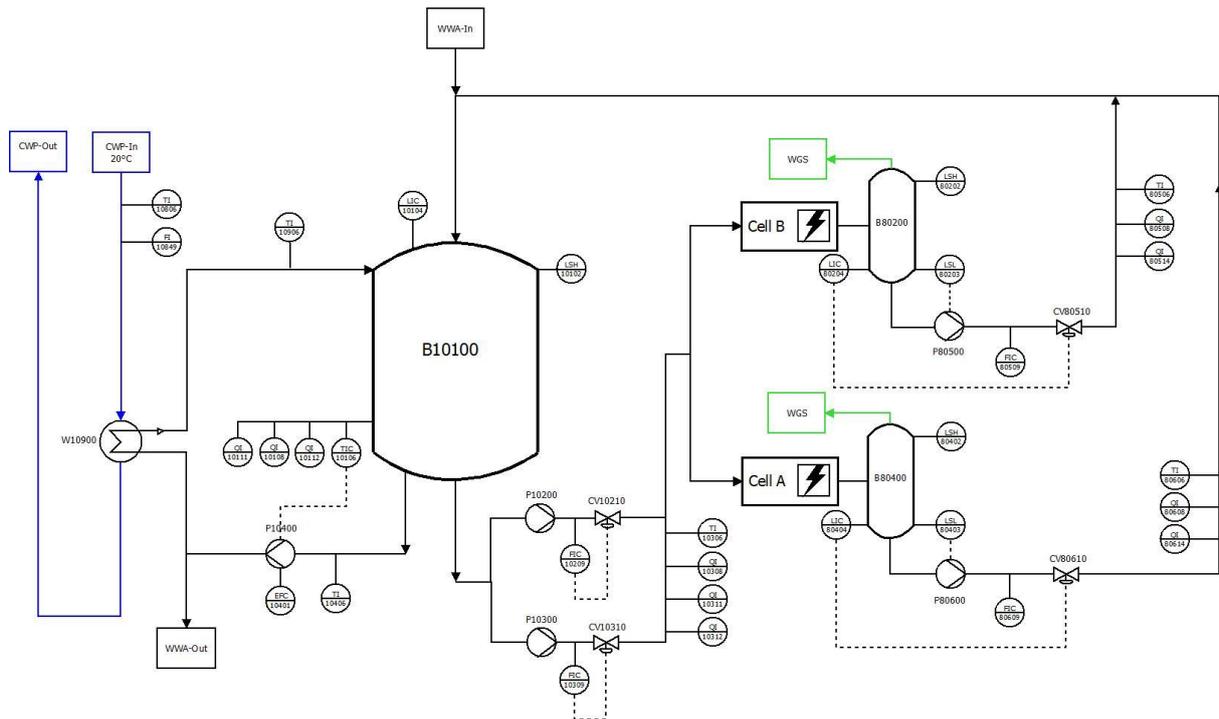


Abbildung 5-10: Fließbild der Pilotanlage für die elektrochemischen Versuche [32,33]

Hauptequipment:

- | | | | |
|----------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| • Vorlagebehälter | B10100 | • Pumpe Wärmetauscher | P10400 |
| • Elektrolysezellen | Cell A | • Pumpe Elektrolyse | P10200 |
| | Cell B | | P10300 |
| • Entgasungsbehälter | B80200 | • Pumpe Entgasung | P80500 |
| | B80400 | | P80600 |
| • Wärmetauscher | W10900 | • Mess- und
Regelungsinstrumente | |

Die Anlage wurde über die Prozessleitsoftware der Firma AutomationX gesteuert (Abbildung 5-11). Die Mess- und Regelungssignale wurden von den Transmittern an die Steuerungssoftware weitergeleitet. Dadurch konnten die Steuerung und Messdatenaufzeichnung vollautomatisch ablaufen.

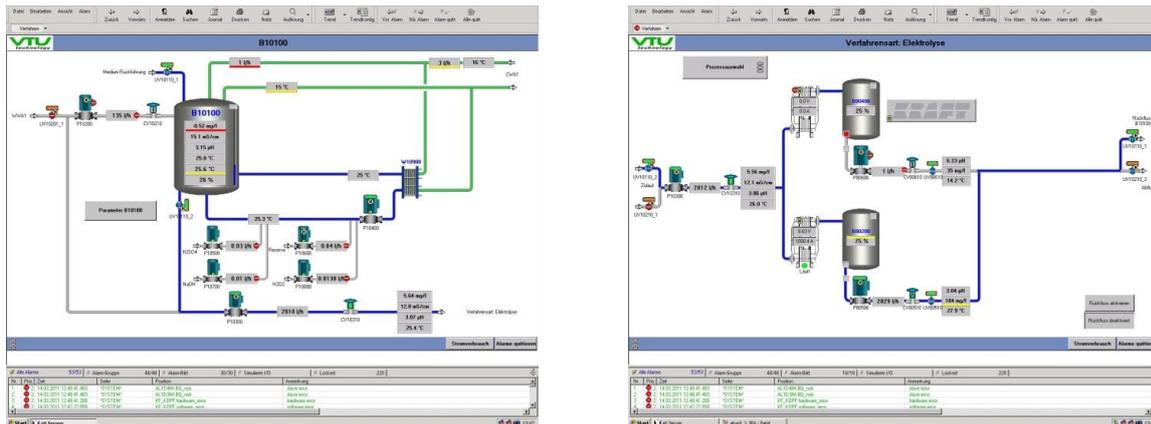


Abbildung 5-11: Prozessleitsystem AutomationX

Die Befüllung des Vorlagebehälters B10100 mit einem Fassungsvermögen von 800 Liter erfolgte diskontinuierlich. Zur Kühlung des Systems wurde das Abwasser mit der Pumpe P10400 durch den Wärmetauscher W10900 gepumpt. Die gewünschte Solltemperatur konnte über die Durchflussmenge des Wärmetauschers geregelt werden. Als Kühlflüssigkeit wurde Wasser verwendet. Der Prozesskreislauf zu den Elektrolysezellen Cell A/Cell B erfolgte mit den Pumpen P10200 und P10300, welche seriell oder parallel verschaltet werden konnten. Nach den Elektrolysezellen war je ein Entgasungsbehälter B80200/B80400 mit einem Fassungsvermögen von 82 Liter installiert. Als Sicherungseinrichtung waren Detonationssicherungen an den Gasaustrittsleitungen angebracht. Von den Entgasungsbehältern wurde mit den Pumpen P80500/P80600 das behandelte Wasser zurück in den Vorlagebehälter gepumpt. Die Probenahme erfolgte über einen Kugelhahn aus dem Vorlagebehälter. Messeinrichtungen für die Temperatur, den pH-Wert, den gelösten Sauerstoff und die elektrische Leitfähigkeit waren im Vorlagebehälter, vor und nach den Elektrolysezellen, installiert. Die Spezifikationen zur Elektrolyseeinheit der Pilotanlage sind in Tabelle 5-10 aufgelistet.

Tabelle 5-10: Spezifikation Elektrolyse Pilotanlage

Elektrolyse Pilotanlage		
aktive Fläche (beidseitig)	2 x 1,05	[m ²]
Batchvolumen	200 – 800	[l]
Stromdichte	0 – 1500	[A/m ²]
Elektrodenpalt	2 (fix)	[mm]
Elektroden- geometrie	500 x 150	[mm]
Zelle	Eigenkonstruktion	
Gleichrichter	Flexkraft	



6 Systematik der Technologie- und Prozessentwicklung

Für den Scale-up eines elektrochemischen Verfahrens zur Reinigung von Abwasser sind umfassende Arbeiten notwendig. Die Prozessentwicklung im Labormaßstab erfolgt anhand folgender Untersuchungen:

- Einfluss des Elektrodenmaterials
- Abbauverhalten von organischen Modellsubstanzen
- Auswirkungen von elektrochemischer Nebenreaktionen
- Degradationsverlauf von Realabwässern
- Einfluss der Zellkonstruktion
- Vergleich mit anderen AOP-Technologien
- Charakterisierung der Leistungskenngrößen und limitierenden Faktoren

Basierend auf diesen Ergebnissen können die weiteren Entwicklungsschritte für die Realisierung eines großtechnischen Verfahrens geplant und durchgeführt werden. Sämtliche Messdaten zu den Versuchen sind in Anhang A: dokumentiert.

6.1 Anodische Oxidation im Referenzsystem Glukose/Wasser

Bei der Oxidation von organischen Schadstoffen werden organische Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $C_xH_yO_z$ oxidiert. Der Oxidationsprozess erfolgt in der Regel durch die Bildung von Hydroxylradikalen. Ein vollständiger Abbau (Mineralisation) zu Kohlendioxid ist möglich. Abhängig von Substanz und Anwendungsfall kann auch eine teilweise Oxidation (Degradation) sinnvoll sein, um Energie und Kosten einsparen zu können.

6.1.1 Direkte und indirekte Oxidation

Der Ablauf einer elektrochemischen Reaktion ist von mehreren Einflussfaktoren abhängig (vgl. Kapitel 3.1) und kann in eine direkte und indirekte Oxidation unterteilt werden. Ob eine elektrochemische Oxidation von organischen Substanzen einem direkten oder indirekten Reaktionsverlauf entspricht, ist vom Elektrodenmaterial, den Wasserinhaltsstoffen und Elektrolyseparametern abhängig. In Tabelle 6-1 sind die Eigenschaften der beiden Oxidationsprinzipien gegenübergestellt.

Tabelle 6-1: Direkte/Indirekte Oxidation von Schadstoffen [11,12]

Direkte Oxidation	Indirekte Oxidation
<ul style="list-style-type: none"> • Direkter Elektronentransfer von/zu der Elektrode • Inaktive Elektrode mit hoher Sauerstoffüberspannung • Möglichkeit der Oxidation durch kurzlebige, hoch reaktive OH-Radikale an der Elektrodenoberfläche • Heterogener Redoxvorgang 	<ul style="list-style-type: none"> • Zwei- oder mehrteilige Prozesse, Abbau findet über einen Mediator statt • Aktive Elektrode mit spezifischen Eigenschaften für die jeweilige Reaktion • Oxidation über elektrochemisch generierte Oxidationsmittel (HClO^-, H_2O_2, O_3) in der Bulkphase • Heterogener und homogener Redoxvorgang

Der vorrangige Elektrolyseprozess mit universellem Einsatzbereich ist die Oxidation von Schadstoffen an bor-dotierten Diamantelektroden (BDD-Elektroden). Als Oxidationsmittel sind die an der Elektrodenoberfläche erzeugten Hydroxylradikale zu sehen. Dies entspricht aufgrund der Reaktion über einen Mediator einem indirekten Oxidationsverlauf. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Hydroxylradikale (mittlere Lebensdauer: 10^{-7} [s] [3]) und der damit verbundenen dünnen Reaktionszone an der Elektrodenoberfläche kann die Oxidation an BDD-Elektroden vereinfacht auch als direkte Oxidation betrachtet werden. Die Oxidation von organischen Substanzen kann mit folgenden Ansätzen nach Abbildung 6-1 beschrieben werden [34].

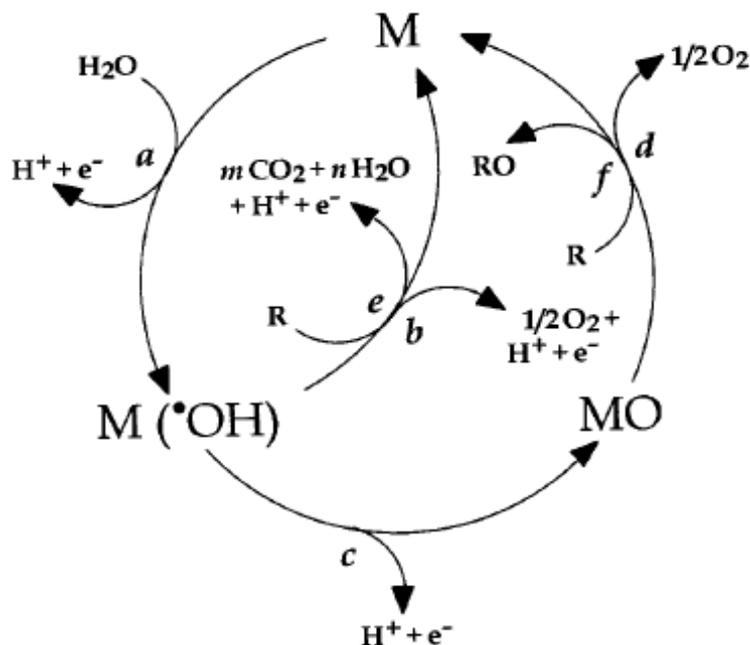
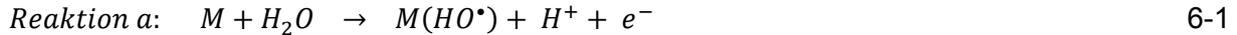
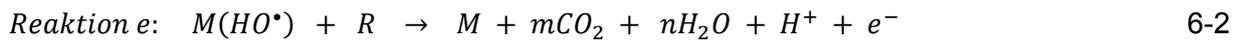


Abbildung 6-1: Schema der Reaktionen bei der elektrochemischen Oxidation von organischen Substanzen, M = Elektrodenoberfläche, R = organische Substanz [34]

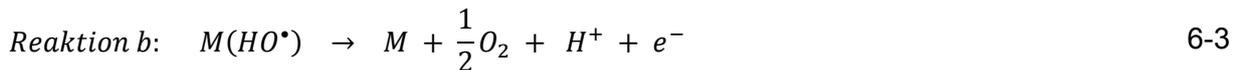
Die elektrochemische Reaktion von Wassermolekülen zu adsorbierten Hydroxylradikalen ist nach Formel 6-1 die Startreaktion des Prozesses.



An inaktiven Elektroden, wie BDD-Elektroden, besteht eine geringe Interaktion zwischen Hydroxylradikalen und Elektrodenoberfläche. Dadurch können organische Substanzen mit den Radikalen in der Reaktionszone der Elektrode vollständig zu Kohlendioxid oxidiert werden.



Falls eine zu geringe Konzentration an oxidierbaren organischen Substanzen in der Reaktionszone vorliegt, kommt es zu einer Nebenreaktion: der Bildung von Sauerstoff nach Gleichung 6-3.



Bei der Mineralisierung nach Formel 6-2 sind als Zwischenreaktionen die Hydroxylierung (Formel 6-4) und die Dehydrierung (Formel 6-5) eines organischen Stoffes zu nennen.



Die gebildeten organischen Radikale reagieren zu einfach abbaubaren Verbindungen nach Formel 6-6 und Formel 6-7, welche schließlich zur Bildung von Kohlendioxid und anorganische Ionen führen [35].



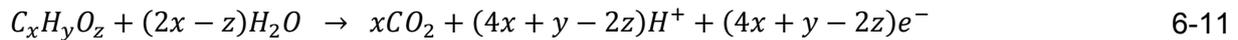
Aktive Anoden weisen eine starke Interaktion zwischen Elektrodenoberfläche und Hydroxylradikalen auf. Nach Formel 6-8 bilden sich Metalloxide an der Elektrodenoberfläche unter Abspaltung von Wasserstoffionen.



Anschließend konkurrieren die Oxidation der organischen Substanz an dem Metalloxid (Formel 6-9) und die Bildung von Sauerstoff am Metalloxid (Formel 6-10) miteinander.



Die Totaloxidation an inaktiven Elektroden von organischen Substanzen zu CO_2 lautet mit einer Ladungsbilanz nach Formel 6-11 allgemein:



Mit dem Faraday-Gesetz kann die maximal theoretisch benötigte Ladungsmenge Q_{theoret} für die Mineralisation einer bestimmten Molmenge organischer Substanzen n_{org} berechnet werden:

$$Q_{\text{theoret}} = n_{\text{org}} * z_{\text{theoret}} * F \quad 6-12$$

wobei z_{theoret} die theoretische Anzahl der benötigten Elektronen darstellt.

$$z_{\text{theoret}} = 4x + y - 2l \quad 6-13$$

Zur Beurteilung des Abbaus organischer Substanzen dient als Messwert der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) des Elektrolyten. Die Massenbilanz der chemischen Oxidation einer organischen Substanz mit molekularem Sauerstoff kann nach folgender Formel:



beschrieben werden. Ein Vergleich der Ladungsbilanz (Formel 6-11) mit der Massenbilanz (Formel 6-14) liefert in Kombination mit der allgemeinen Definition für die Grenzstromdichte (Formel 3-17) die Formel:

$$i_{gr} = 4 * F * k_m * CSB \quad 6-15$$

für den Fall einer vollständigen elektrochemischen Oxidation. Das theoretische Verhältnis von CSB zu Ladung nach Formel 6-12 liefert die Steigung für den maximalen theoretischen elektrochemischen Abbau:

$$\frac{dCSB}{dQ_{\text{theoret}}} = 298,49 \left[\frac{mg}{Ah} \right] \quad 6-16$$

6.1.2 Elektrochemische Oxidation von organischen Schadstoffen an BDD-Anoden

Die Oxidation von organischen Substanzen erfolgt an BDD-Anoden durch hoch reaktive Hydroxylradikale an der Elektrodenoberfläche. Als Referenzsubstanz zur Bewertung des Oxidationsverlaufes wurde Glukose verwendet. Diese organische Verbindung ist leicht oxidierbar und eignet sich dadurch für Untersuchungen der elektrochemischen Einflussfaktoren. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit im Elektrolyten wurde die nahezu elektrochemisch inerte Substanz Natriumsulfat verwendet. Die Elektrolyse wurde galvanostatisch betrieben und in regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben gezogen. Der Elektrolytverlust durch die Probenahme wurde in den Berechnungen berücksichtigt.

In Abbildung 6-2 ist der gemessene CSB-Verlauf bei der Oxidation von Glukose dargestellt. Für den Versuch wurden im Versuchsaufbau Elektrolyse II ein Volumen von 1 [l] bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] behandelt. Es ist ersichtlich, dass bei CSB-Werten über 1500 [mg/l] ein linearer Abbau erfolgt bis zu einem Ladungseintrag von ungefähr 30 [Ah/l]. Zudem wechselt der Abbau bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen zu einem exponentiellen Verlauf. Der Knickpunkt im Degradationsverlauf stellt den Übergang zwischen stromtransportkontrolliertem und stofftransportkontrolliertem Bereich dar. Die rot dargestellte Linie entspricht dem theoretisch maximalen Abbauverlauf des CSB-Wertes, berechnet nach Formel 6-16. Umso näher die gemessenen CSB-Werte an dieser Linie liegen, desto höher ist der Stromnutzungsgrad während des Versuches, da nahezu alle verfügbaren Elektronen für die Oxidationen der organischen Substanzen und nicht für unerwünschte Nebenreaktionen verbraucht werden (vgl. Kapitel 8.1.1). Werte unterhalb der roten Linie entsprechen demnach einem Wirkungsgrad von über 100 Prozent. Diese Abweichung kann mit der Bildung von elektrochemisch erzeugten Oxidationsmitteln, Leckströmen und der idealisierten Betrachtung des Prozesses (vgl. Kapitel 6.1.3) erklärt werden.

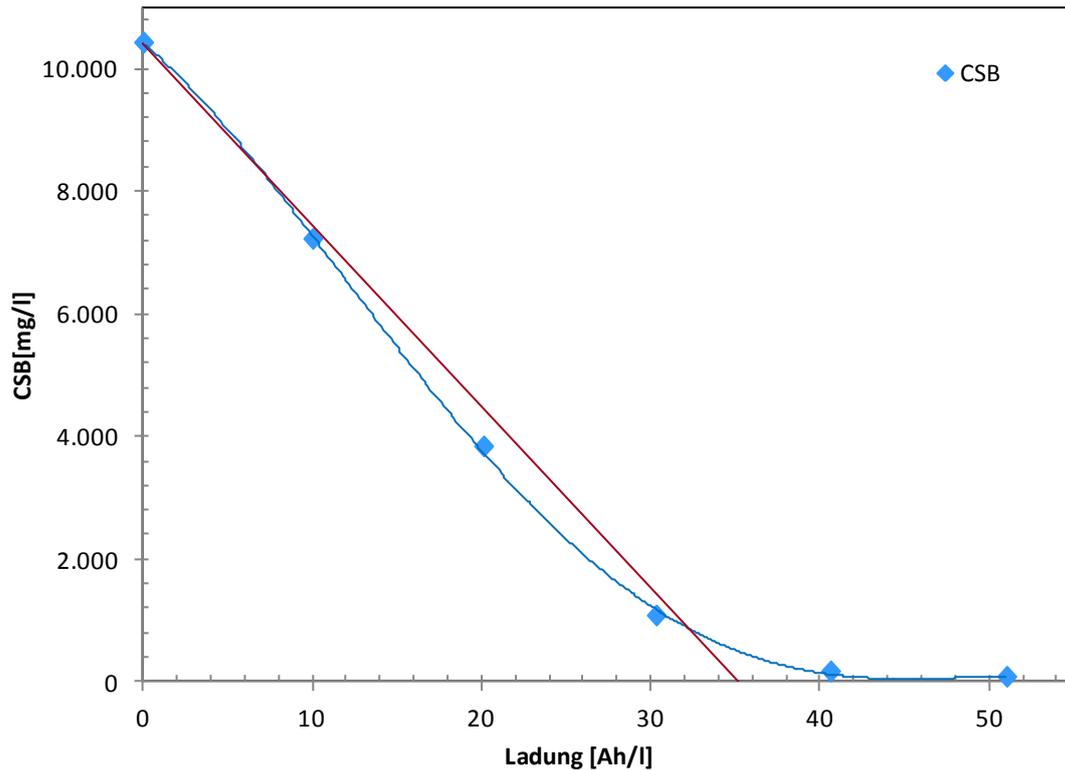


Abbildung 6-2: CSB Verlauf EAOP, Versuch: Glu_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $C_{0,C_6H_{12}O_6} = 10$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4} = 8$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 1$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die Verläufe der kontinuierlich gemessenen Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff, Temperatur und Zellspannung sind in Abbildung 6-3 dargestellt. Die Änderung des pH-Wertes kann mit der Bildung und dem Verbrauch von H⁺-Ionen und OH⁻-Ionen erklärt werden, da bei der Oxidation von organischen Substanzen als Zwischenprodukte organische Säuren entstehen können. Zudem werden nach Formel 6-11 H⁺-Ionen gebildet, wodurch eine Erniedrigung des pH-Wertes zu erklären ist. Nach vollständiger Oxidation der organischen Inhaltsstoffe zu CO₂ gleicht sich der pH-Wert wieder dem Ausgangswert an.

Der Messwert der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten diene als Indikator für den Fortschritt der Oxidation. Eine niedrige Sauerstoffkonzentration im Bereich von 1 – 2 [mg/l] in den ersten zwei Stunden deutete auf eine Oxidation im stromtransportkontrollierten Bereich hin. Es sind genügend organische Verbindungen in der Reaktionszone der Elektrodenoberfläche vorhanden, dass die gebildeten Hydroxylradikale mit diesen reagieren können (Formel 6-2). Beim Übergang zum stofftransportkontrollierten Bereich mit einer niedrigen Konzentration an oxidierbaren Substanzen entstehen an der Anode nach Formel 6-3 Sauerstoffmoleküle. An der Elektrodenoberfläche liegt zu diesem Zeitpunkt ein Überschuss an Hydroxylradikalen vor, welche zu Sauerstoff reagieren, da nicht genügend schnell organische Reaktionspartner in die Reaktionszone transportiert werden können. Diese generierten Sauerstoffmoleküle können mit einer Messsonde gemessen werden. Die

Konzentration des gelösten Sauerstoffes kann dadurch wichtige Informationen über den Oxidationsfortschritt und den Stromnutzungsgrad ohne aufwendige Analytik liefern. Die geringfügige Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ist auf die Bildung und den Verbrauch von Ionen während des Prozesses zurückzuführen. Bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch Zunahme der Ionenkonzentration ist mit einer Verringerung der Zellspannung zu rechnen, da der Gesamtwiderstand in der Zelle sinkt. Im stofftransportkontrolliertem Bereich ist eine verstärkte Gasentwicklung durch die Nebenreaktion von Wasser zu Sauerstoff an der Anode zu beobachten. Diese zusätzliche Gasentwicklung kann den Widerstand in der Zelle erhöhen und über die Zellspannung gemessen werden.

Die Oxidation von organischen Substanzen ist ein exothermer Prozess. Der Temperaturanstieg im System war hauptsächlich vom Energieeintrag in die Zelle und dem Gesamtwiderstand im System abhängig. Die Temperatur wurde während der Versuche mit einem Kryostat konstant gehalten, um konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit und somit auf die Zellspannung muss jedenfalls beachtet werden.

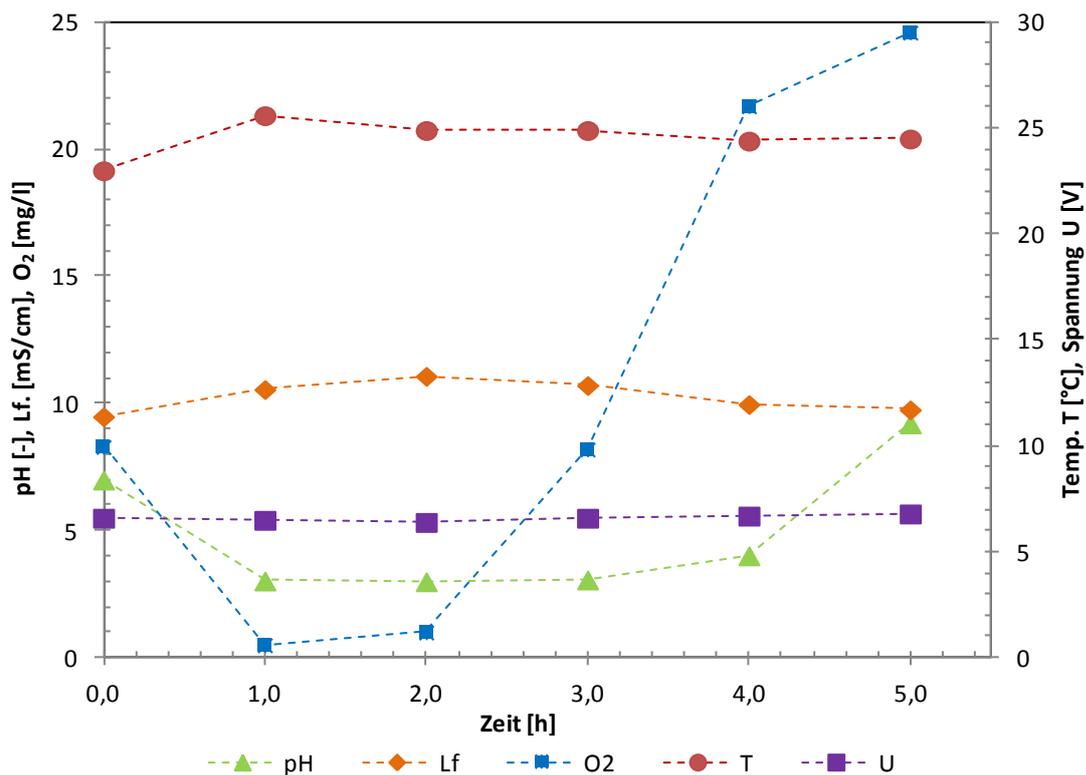


Abbildung 6-3: Prozessparameter EAOP, Versuch: Glu_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $c_{0,C_6H_{12}O_6} = 10$ [g/l], $c_{0,Na_2SO_4} = 8$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 1$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]

6.1.3 Modellierung der elektrochemischen Oxidation

6.1.3.1 COD / ICE Modell

Der Reaktionsverlauf der elektrochemischen Oxidation von Schadstoffen kann in einem theoretischen Modell berechnet werden. Anhand des Modells kann der Elektrolyseprozess simuliert und der Regimewechsel von einem stromtransportkontrollierten in einen stofftransportkontrollierten Bereich bestimmt werden. Der Modellansatz basiert auf einem Elektrolyseprozess mit BDD-Anoden im Batch-Betrieb unter galvanostatischen Betriebsbedingungen. Eine detaillierte Beschreibung der Modellierung ist in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Diplomarbeit von BERGER [29] zu finden.

Folgende Modellannahmen sind zu berücksichtigen:

- Die Mineralisation von organischen Substanzen basiert auf einer schnell ablaufenden Reaktion und ist kontrolliert durch den Stofftransport der Reaktanten zur Anodenoberfläche.
- Die Oxidation von elektrochemisch erzeugten Oxidationsmittel in der Bulkphase wird nicht berücksichtigt.
- Ideale Durchmischung in der Bulkphase
- Die Adsorption von organischen Verbindungen an der Elektrodenoberfläche wird vernachlässigt.

Abhängig von der angelegten Stromdichte kann der CSB-Verlauf sowie der Stromnutzungsgrad (ICE) mit Hilfe des Stofftransportkoeffizienten k_m , der Anodenfläche A , der dimensionslosen Stromdichte α und des Reaktorvolumens V_R zeitlich dargestellt werden. Anhand dieser Beziehungen kann der Elektrolyseprozess mit einem stromtransportkontrollierten, linearen und einem stofftransportkontrollierten, exponentiellen Verlauf beschrieben werden. Der Regimewechsel findet dabei an den berechneten COD_{lim} - und Q_{lim} -Werten statt.

$$CSB_{lim} = \frac{i_{appl}}{4 * F * k_m} \quad 6-17$$

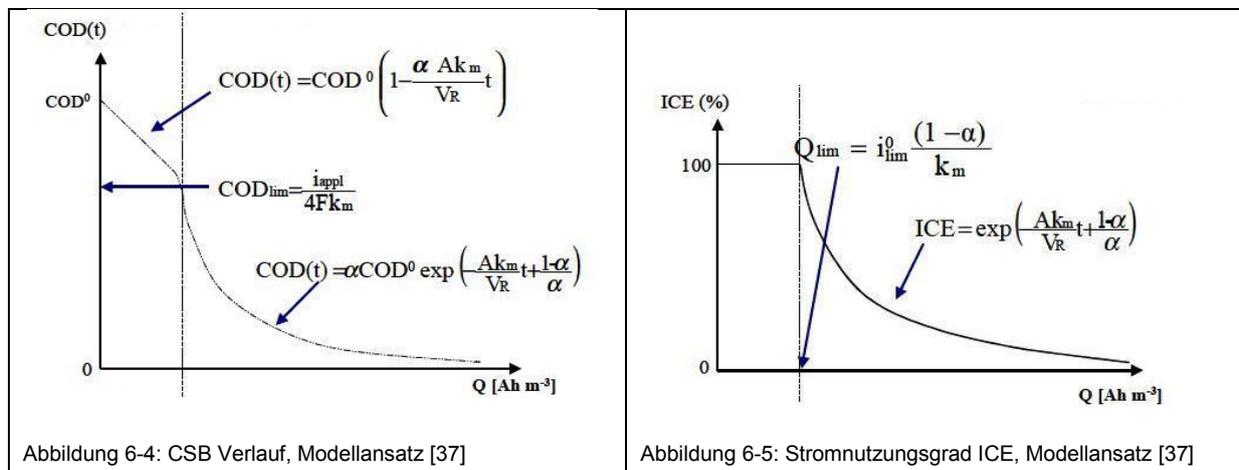
$$Q_{lim} = i_{lim}^0 \frac{(1 - \alpha)}{k_m} \quad 6-18$$

In Tabelle 6-2 sind die mathematischen Beziehungen der unterschiedlichen Regime aufgelistet. Für die exakte Herleitung der Formeln wird auf die Literatur nach KAPALKA ET AL [36] und MARSELLI [37] verwiesen.

Tabelle 6-2: Modellierung der elektrochemischen Oxidation [36]

Regime	$CSB \left[\frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3} \right]$	$ICE [-]$	
Stromtransport-kontrolliert	$CSB(t) = CSB^0 \left(1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t \right)$	1	$i < i_{gr}$
Stofftransport-kontrolliert	$CSB(t) = CSB^0 \exp\left(-\frac{A k_m}{V_R} t\right)$	$ICE = \frac{1}{\alpha} \exp\left(-\frac{A k_m}{V_R} t\right)$	$i > i_{gr}$
gemischt	$CSB(t) = \alpha CSB^0 \exp\left(-\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$	$ICE = \exp\left(-\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$	zuerst $i < i_{gr}$ dann $i > i_{gr}$

Der graphische Verlauf der Modellparameter und des Regimewechsels bei der Oxidation von organischen Substanzen werden in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 veranschaulicht.



Der Stofftransportkoeffizient k_m (Formel 3-18) beeinflusst den Oxidationsverlauf des Modells wesentlich. Umso größer der Wert von k_m , desto besser ist der Stoffaustausch in der elektrochemischen Zelle, was eine höhere Grenzstromdichte i_{Gr} (Formel 3-17), einen geringeren CSB_{lim} -Wert (Abbildung 6-4) und eine Verbesserung des Stromnutzungsgradverlaufes ICE (Abbildung 6-5) im stofftransportkontrollierten Regime zur Folge hat.

Die Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten kann über eine voltammetrische Messung der Grenzstromdichte i_{Gr} anhand der Redoxreaktion (Ferricyanide/Ferrocyanide, Formel 6-19) nach Formel 6-20 erfolgen [38,39]



$$k_m = \frac{i_{gr}}{z * F * c_i} \quad 6-20$$

Ein weiterer Ansatz ist die Berechnung mit Hilfe von Sherwoodbeziehungen unter Berücksichtigung von Prozessbedingungen und Gültigkeitsbereich. Abhängig von der gewählten Elektrodengeometrie und Zelltyp werden unterschiedliche Potenzgesetze für die

Ermittlung der Sherwood-Zahl herangezogen. Der Stofftransportkoeffizient wird nach Formel 6-21 aus Sherwood-Zahl, Diffusionskoeffizienten und dem hydraulischen Durchmesser berechnet. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Sherwoodkorrelationen für die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten ist in der Literatur nach SIEBENHOFER [10] und PLETCHER UND WALSH [14] zu finden.

$$k_m = \frac{Sh * D}{d_h} \quad 6-21$$

Zudem kann eine Berechnung mittels linearer Regression der $\ln(CSB/CSB_0)$ -Werte über die Zeit t im stofftransportkontrollierten Bereich auf Basis des COD/ICE-Modells nach Formel 6-22 erfolgen. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten k_m gewählt.

$$CSB(t) = CSB_0 * \exp\left(-\frac{Ak_m}{V_m} t\right) \quad 6-22$$

6.1.3.2 Modellierung bei unterschiedlichen Stromdichten

In Abbildung 6-6 werden die CSB-Messwerte der Oxidation von organischen Substanzen mit den Berechnungen aus dem COD-ICE-Modell verglichen (vgl. Kapitel 6.1.3.1). Der CSB-Wert bei ungefähr 2000 [mg/l] stellt den berechneten CSB_{lim} -Wert dar, an dem das stromtransportkontrollierte Regime in das stofftransportkontrollierte Regime wechselt. Der Modellverlauf des Stromnutzungsgrades ICE in Abbildung 6-7 ändert sich von einem konstanten Wirkungsgrad bis zum Ladungseintrag von $Q_{lim}=11,8$ [Ah/l] in einen exponentiell fallenden Verlauf. Die Abweichungen der gemessenen CSB- und der ICE-Werte zum Modellverlauf sind mit dem idealisierten Ansatz und den Einschränkungen des COD-ICE-Modells zu erklären. Speziell bei niedrigen CSB-Werten und ab dem Wechsel zu einem exponentiellen Verlauf korreliert das Modell nicht exakt mit dem realen Versuchsverlauf.

In den Experimenten wurden Volumina von 0,75 [l] bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] elektrochemisch behandelt. Der CSB-Wert im synthetischen Abwasser wurde mit den Substanzen 1,4-Dioxan und Aceton eingestellt, welche einen ähnlichen Degradationsverlauf wie Glukose zeigen. Um Versuche bei hohen Stromdichten von 2000 [A/m²] und 3000 [A/m²] bei akzeptablen Zellspannungen durchführen zu können, musste die Leitsalzkonzentration des Elektrolyten deutlich erhöht werden. Der Stoffaustauschkoeffizient k_m wurde mittels linearer Regression der $\ln(CSB/CSB_0)$ -Werte über die Zeit t aus mehreren Versuchen bestimmt und mit einem gemittelten Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ [m/s] berechnet.

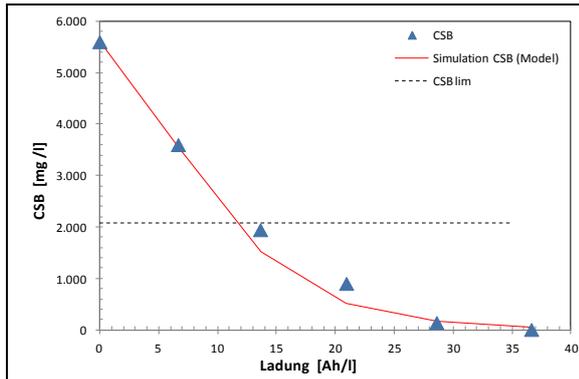


Abbildung 6-6: Modellierung CSB-Verlauf, Versuch: DiaV3, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $C_{0,C_4H_6O_2} = 15$ [g/l], $C_{0,C_3H_6O} = 4$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4} = 13,5$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 0,75$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,01$ [m²], $k_m = 2 \cdot 10^{-5}$ [m/s]; Durchgezogene Linien: Modellprognose

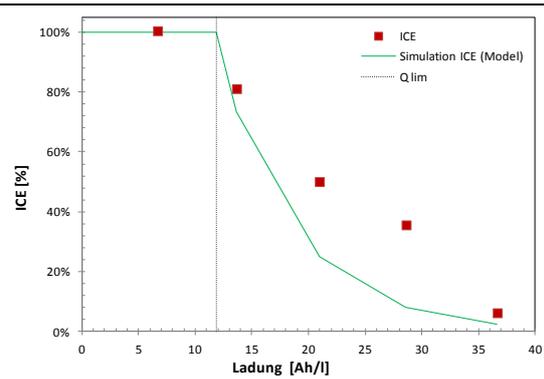


Abbildung 6-7: Modellierung ICE-Verlauf, Versuch: DiaV3, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $C_{0,C_4H_6O_2} = 15$ [g/l], $C_{0,C_3H_6O} = 4$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4} = 13,5$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 0,75$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,01$ [m²], $k_m = 2 \cdot 10^{-5}$ [m/s]; Durchgezogene Linien: Modellprognose

Der Vergleich der gemessenen CSB-Werte bei unterschiedlichen Stromdichten in Abbildung 6-8 bestätigt die theoretischen Ansätze aus dem COD-ICE-Modell. Hierfür wurden jeweils 0,75 [l] Abwasser bei unterschiedlichen Stromdichten elektrolysiert. Bei einer Steigerung der Stromdichte erhöht sich der berechnete CSB_{lim} -Wert, wodurch der Prozess früher in einen exponentiellen Verlauf übergeht. Bei einer Stromdichte von 3000 [A/m²] war dadurch schon bei CSB-Werten von ungefähr 12500 [mg/l] mit einer verminderten Degradation und geringeren Stromnutzungsgraden zu rechnen. Bei einer Stromdichte von 2000 [A/m²] fand der Regimewechsel bei einem CSB_{lim} -Wert von etwa 8300 [mg/l] statt. Der Versuch bei 1000 [A/m²] mit einer berechneten CSB_{lim} -Wert von 4150 [mg/l] wurde noch im stromtransportkontrollierten Bereich abgebrochen, von einem typischen Degradationsverlauf nach den Modellprognosen kann ausgegangen werden. Die Abweichungen von den Messwerten zu den Modellverläufen sind bei höheren Stromdichten stärker ausgeprägt. Es wird vermutet, dass es bei höheren Stromdichten zu einer verstärkten Nebenproduktbildung kommen kann, welche mit den Modellannahmen schlechter korrelieren.

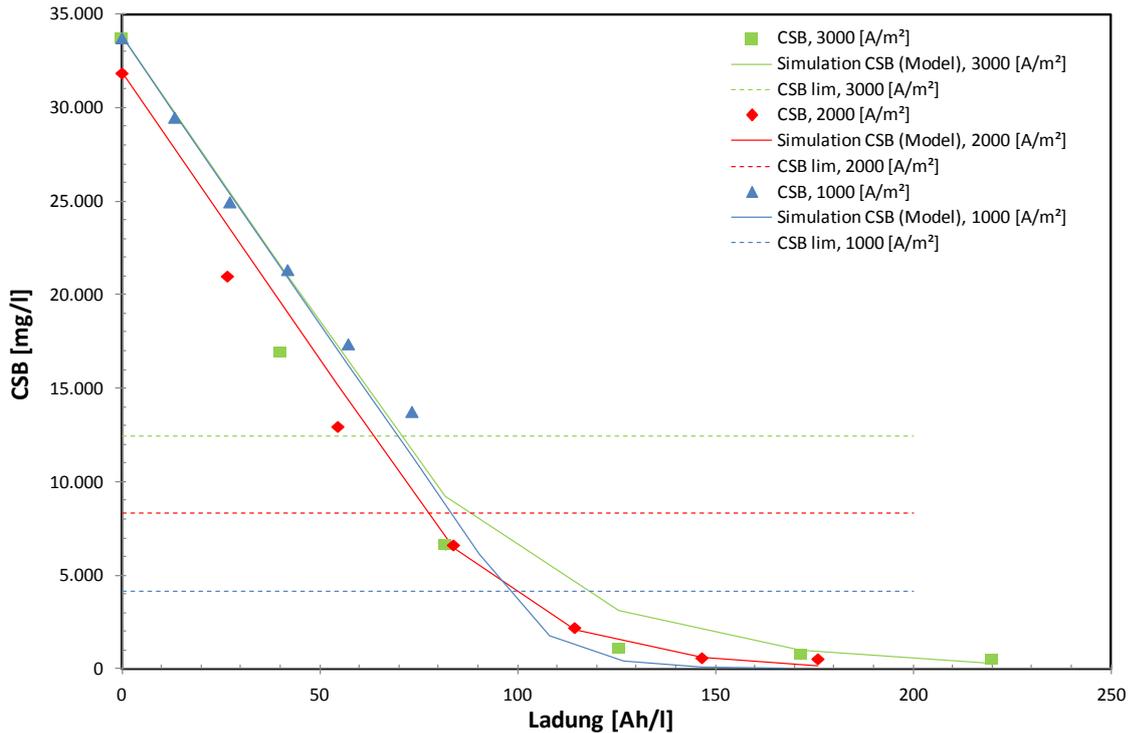


Abbildung 6-8: Vergleich COD-Verlauf/Modell bei unterschiedlichen Stromdichten, Versuche: DiaV2/DiaV4/DiaV5, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD, Kathode: CFC, $CSB_0 = 35000$ [mg/l], $C_{0,C_4H_6O_2} = 15$ [g/l], $C_{0,C_3H_6O} = 4$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4,1000} = 13,5$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4,2000} = 151,5$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4,3000} = 151,5$ [g/l], $i = 1000 - 3000$ [A/m²], $V = 0,75$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,01$ [m²], $k_m = 2 \cdot 10^{-5}$ [m/s]; Durchgezogene Linien: Modellprognosen

Zusätzliche Informationen über den Fortschritt der Oxidation können durch Messungen des gelösten Sauerstoffes im Elektrolyten generiert werden (vgl. Kapitel 0). Abbildung 6-9 zeigt für die Versuche bei Stromdichten von 500, 2000 und 3000 [A/m²] die gemessene Sauerstoffkonzentration. Es ist ein markanter Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Bereich der berechneten Q_{lim} -Werte aus dem COD-ICE-Modell ersichtlich, welche den Übergang zwischen den zwei unterschiedlichen Regimen darstellen. Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration ist mit dem geringen Anteil an oxidierbaren organischen Substanzen im stofftransportkontrolliertem Bereich und der damit verbundenen Konkurrenzreaktion der Hydroxylradikale zu Sauerstoff erklärbar.

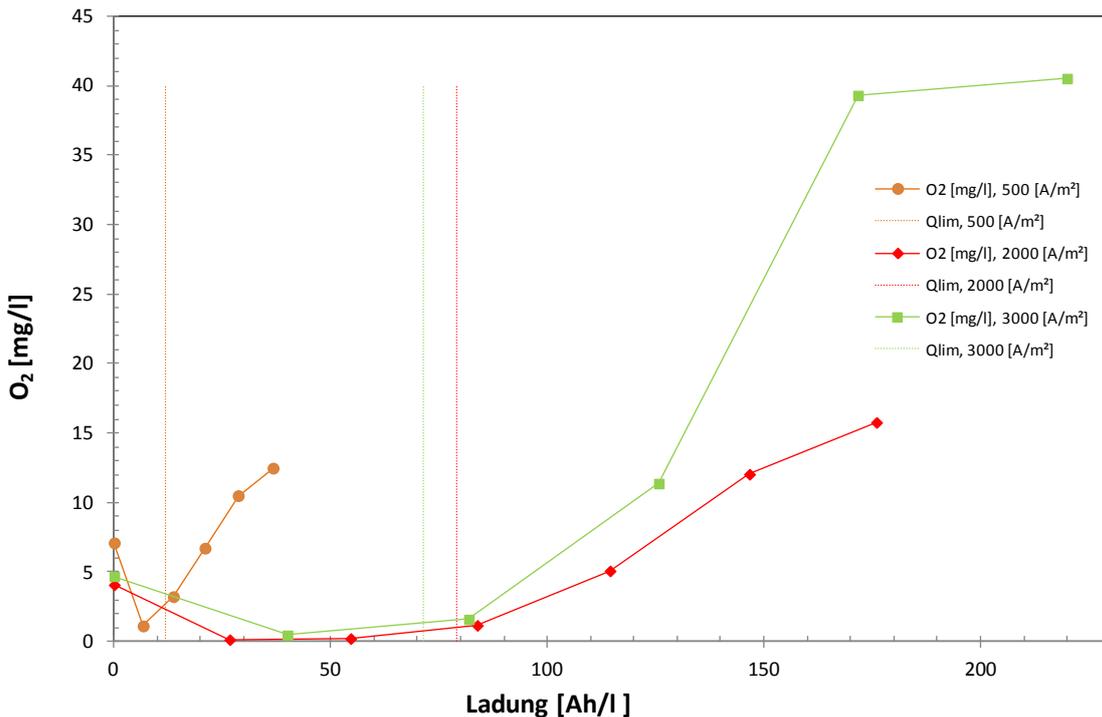


Abbildung 6-9: Konzentrationsverlauf gelöster Sauerstoff bei unterschiedlichen Stromdichten, Versuche: DiaV3/DiaV4/DiaV5, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD, Kathode: CFC, $CSB_{0,500 [A/m^2]} = 5500 [mg/l]$, $CSB_{0,2000 [A/m^2]} = 35000 [mg/l]$, $CSB_{0,3000 [A/m^2]} = 35000 [mg/l]$, $V=0,75 [l]$, $\dot{V} = 80 [l/h]$, $A = 0,01 [m^2]$, $k_m = 2 \cdot 10^{-5} [m/s]$

Mit Hilfe des COD-ICE-Modells können die elektrochemischen Vorgänge bei der Oxidation von organischen Substanzen rechnerisch beschrieben und die limitierenden Faktoren des Prozesses erfasst werden. Damit können Aussagen über den Degradationsverlauf, die notwendige Elektrolysedauer, den Einfluss der Zellkonstruktion und die wirtschaftlichen Aspekte, wie Energieverbrauch und Investitionskosten getroffen werden.

6.1.4 Anodenmaterialien für die Oxidation von organischen Substanzen

Der Abbau von organischen Substanzen nach Formel 6-2 mit elektrochemisch generierten Hydroxylradikalen hängt stark von der Wechselwirkung der Radikale mit der Elektrodenoberfläche ab. Je geringer die Interaktion zwischen Elektrode und Hydroxylradikalen, umso niedriger ist die elektrochemische Aktivität in Bezug auf die Sauerstoffbildung (Formel 6-3) einzuschätzen und umso höher ist die Reaktivität des Elektrodenmaterials zur Oxidation von organischen Molekülen. Anhand der Sauerstoffüberspannung kann das Oxidationspotential einer Elektrode klassifiziert werden.

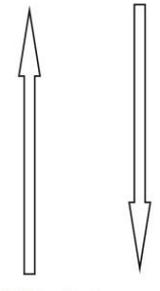
Eine Einteilung kann in aktive und nicht aktive Anoden erfolgen (vgl. Tabelle 6-3). Anoden mit geringem Oxidationspotential sind gekennzeichnet durch eine starke Radikal-Elektroden Interaktion, eine hohe elektrochemische Aktivität für die Bildung von Sauerstoff (niedrige Sauerstoffüberspannung) und eine geringe Reaktivität für die Oxidation von organischen Substanzen. Diese Art von Elektrode wird als aktive Anode bezeichnet. Im Gegensatz weisen nicht aktive Anoden eine geringe Radikal-Elektroden Wechselwirkung auf, welche

eine niedrige Aktivität für die Sauerstoffbildung (hohe Sauerstoffüberspannung) bewirkt und eine hohe Affinität für die Oxidation von organischen Stoffen zur Folge hat [36].

Tabelle 6-3: Eigenschaft aktive/nicht aktive Anoden [36]

	Aktive Anoden	Nicht aktive Anoden
Sauerstoffüberspannung	Niedrig	Hoch
Interaktion Radikal-Elektrode	Hoch	Niedrig
Affinität für die Oxidation von organischen Substanzen	Niedrig	Hoch
Stromnutzungsgrad für die Oxidation von organischen Substanzen	Niedrig	Hoch

Eine Auflistung von verschiedenen Anodenmaterialien, deren Eigenschaften und die Einteilung in aktive und nicht aktive Anoden sind in Abbildung 6-10 und in Tabelle 6-4 zu finden.

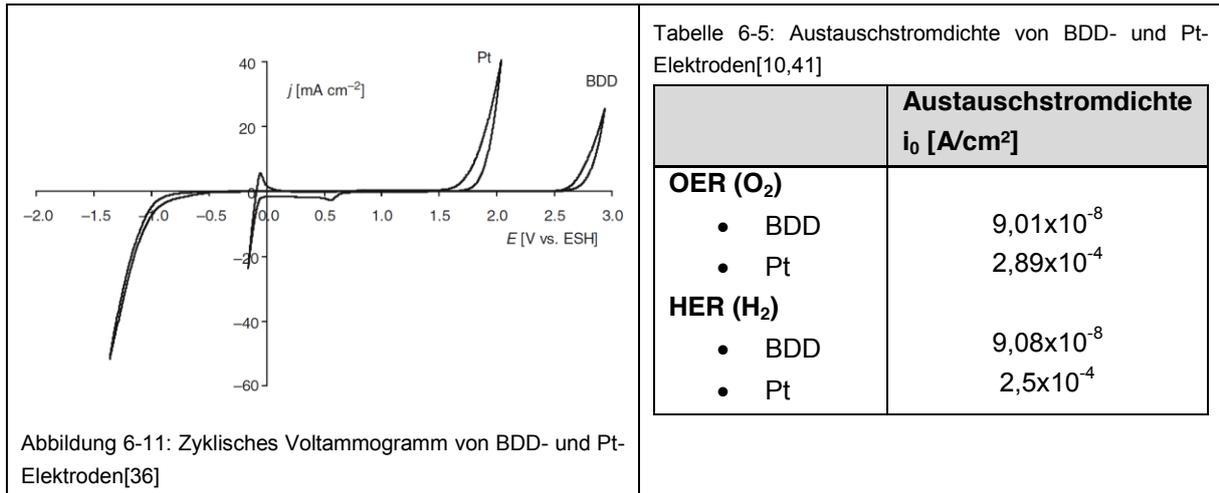
Elektrode	Oxidation potential (V)	Overpotential of O ₂ evolution (V)	Adsorption enthalpy of M-OH	Oxidation power of the anode
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4-1.7	0.18	Chemisorption of OH radical 	Oxidation power of the anode
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2-2.6	1.3		

Aktive Anoden	Nicht aktive Anoden
<ul style="list-style-type: none"> • Kohlenstoff/Graphit • Platin beschichtete Elektroden (Pt) • Iridiumoxid beschichtete Elektroden (IrO₂) • Ruthenium beschichtete Elektroden (RuO₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • Antimon-dotierte Zinnoxid beschichtete Elektroden (SnO₂) • Bleioxid beschichtete Elektroden (PbO₂) • Bor-dotierte Diamant beschichtete Elektroden (BDD)

Abbildung 6-10: Vergleich der Oxidationswirkung von Anodenmaterialien [36]

Bei der Oxidation von organischen Substanzen ist zur Charakterisierung des Anodenmaterials die Sauerstoffüberspannung bedeutend. Der Reaktionsablauf zur Entwicklung von Sauerstoff ist ein komplexer Vorgang (vgl. Kapitel 3.1.2). Die Reaktion ist kinetisch gehemmt und läuft mit erhöhter Überspannung ab, da die Austauschstromdichte gering ist.

Die Überspannungen und Austauschstromdichten von BDD- und Pt-Elektroden sind in Abbildung 6-11 und Tabelle 6-5 dargestellt. Aufgrund der geringen Austauschstromdichte in Bezug auf die Sauerstoff- und die Wasserstoffentwicklung besitzen BDD-Elektroden die höchsten bekannten Überspannungen im kathodischen und anodischen Bereich.



Für eine Mineralisation von organischen Substanzen zu CO₂ und zugleich hohem Stromnutzungsgrad sind Anoden mit hoher Sauerstoffüberspannung notwendig. An diesen Elektroden können Hydroxylradikale produziert werden, welche organische Wasserinhaltsstoffe nicht-selektiv oxidieren können. Hierzu zählen die nicht aktiven Anodenmaterialien wie BDD, PbO₂ oder SnO₂ beschichtete Elektroden. Abhängig vom Einsatzgebiet und der Wasserinhaltsstoffe können dennoch auch aktive Elektroden in der elektrochemischen Abwasserbehandlung zum Einsatz kommen. Speziell bei der Generierung von Hypochlorit zur Desinfektion von Wasser werden auch dimensionsstabile Anoden (DSA[®]) verwendet. Diese bestehen meist aus einem Titan-Grundkörper beschichtet mit Iridium- oder Rutheniumoxid. Die Wahl des richtigen Elektrodenmaterials hängt daher von Faktoren wie Verwendungszweck, Wassermatrix, Materialkosten, Beständigkeit und Verfügbarkeit ab.

In Abbildung 6-12 ist der Oxidationsverlauf von Glukose an verschiedenen Anodenmaterialien dargestellt. Die Versuche wurden mit einem Liter Elektrolytlösung bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] durchgeführt. Die rote durchgezogene Linie stellt die theoretisch maximale elektrochemische Oxidation berechnet nach dem Faraday-Gesetz dar. Eine Degradation im Bereich dieses theoretischen Verlaufes sowie eine komplette Mineralisation der organischen Fracht war innerhalb von vier Stunden an der bor-dotierten Diamantanode (BDD) zu verzeichnen. An der Bleioxid (PbO₂) Anode, welche auch der Gruppe der nicht-aktiven Elektroden zuzurechnen ist, verlief die Oxidation wesentlich langsamer. Die CSB Reduktion betrug 80 [%] innerhalb der achtstündigen Elektrolysedauer.

An den aktiven Elektrodenmaterialien Platin (Pt/Ti) und Iridiumoxid (IrO₂) konnte während der gesamten Versuchsdauer keine Verringerung des CSB-Wertes gemessen werden. Eine direkte Oxidation von Glukose kann an diesen Elektroden ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu der BDD- und der PbO₂-Anode ist die vorrangige Oxidationsreaktion die elektrochemische Bildung von Sauerstoff aus Wasser.

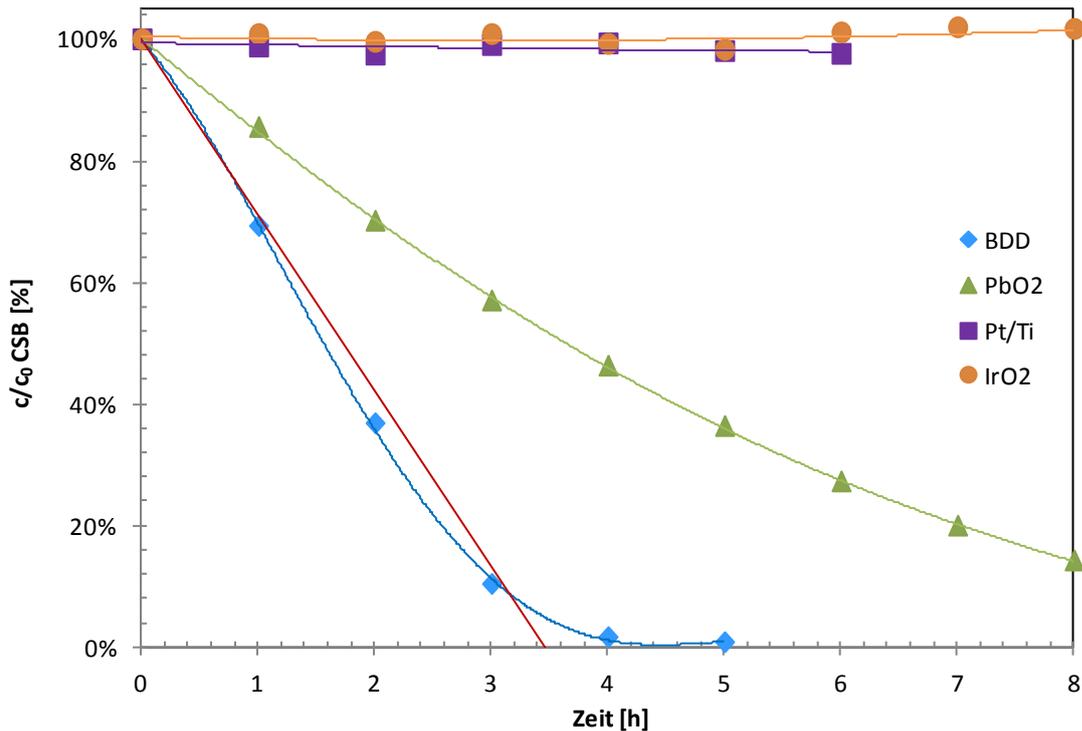


Abbildung 6-12: CSB Degradation aktive/nicht Aktive Anoden, Versuche: Glu_V01/Glu_Pb_V01/Glu_Pt_V01/Glu_IridV01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD, PbO₂, Pt/Ti, IrO₂, Kathode: 1.4301, CSB_{0, BDD} = 10000 [mg/l], CSB_{0, PbOx} = 5000 [mg/l], CSB_{0, Pt/Ti} = 5000 [mg/l], CSB_{0, IrOx} = 10000 [mg/l], V = 1 [l], \dot{V} = 80 [l/h], i = 500 [A/m²], A_{BDD} = 0,02 [m²], A_{PbOx} = 0,01 [m²], A_{Pt/Ti} = 0,01 [m²], A_{IrOx} = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf (Glu_V01)

Die Resultate der Glukoseoxidation an aktiven und nicht-aktiven Elektroden korrelieren mit den in der Literatur beschriebenen Versuchsergebnissen. Eine Mineralisation zu CO₂ bei hohen Stromnutzungsgraden ist nur mit einer bor-dotierten Diamantelektrode zu erzielen.

6.1.5 BDD Elektroden

Ein Einsatz von EAOPs in der Abwasserbehandlung hängt maßgeblich von den verwendeten Elektroden ab. Für eine universelle Anwendung ist eine nicht-selektive Oxidation der Schadstoffe notwendig, basierend auf der Reaktion mit generierten Hydroxylradikalen. Um diese Oxidationsbedingungen in einer Elektrolysezelle bereitstellen zu können, sind nicht-aktive Anoden notwendig. In Tabelle 6-6 sind die Eigenschaften dieser Materialien gegenübergestellt.

Tabelle 6-6: Vergleich nicht-aktive Anodenmaterialien [40]

	BDD	PbO₂	SnO₂
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Hohes Oxidationspotential (2,3 V vs. SHE) • Hohe Stabilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohes Oxidationspotential (1,9 V vs. SHE) 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohes Oxidationspotential (1,9 V vs. SHE)
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Kosten (Material, Herstellung) • Einschränkungen bei Größe und Form 	<ul style="list-style-type: none"> • Beständigkeit der Elektrode • Toxische Nebenprodukte (Reaktion mit Blei) 	<ul style="list-style-type: none"> • Standzeit der Elektrode

Trotz hoher Kosten generieren bor-dotierte Diamantelektroden die besten Bedingungen für die Oxidation von Schadstoffen. Grundsätzlich können zwei verschiedene Diamantelektrodentypen unterschieden werden:

• **BDD-Filmelektroden**

Auf einem geeigneten Substrat werden leitfähige, dünne bordotierte Diamantschichten abgeschieden. Weit verbreitet zur Herstellung solcher Schichten ist die Gasphasenabscheidung CVD (Chemical Vapor Deposition). Diamantpartikel setzen sich bei diesem Verfahren aus der Gasphase an der Substratoberfläche ab. Abhängig von Druck, Temperatur und Beschichtungstechnik sind verschiedene Möglichkeiten zur Aufbringung von Diamantschichten auf Substraten realisierbar. Häufig kommen das HFCVD-Verfahren (hot-filament chemical vapor depositon) oder das PACVD-Verfahren (plasma-assisted chemical vapor depositon) zum Einsatz. Bei der HFCVD-Technik werden bei hohen Temperaturen an einem Heizdraht, bei der PACVD-Technik in einem Plasmafeld aus der Gasphase (Methan) Wasserstoffatome an der zu beschichteten Oberfläche abgeschieden. Die elektrische Leitfähigkeit der Diamantschicht hängt vom Grad der Dotierung mit Fremdatomen ab. Häufig werden Bor-Dotierungen in Bereich von 500 bis 8000 [ppm] verwendet. Die Dicke der Diamantschicht kann abhängig vom Anwendungsfall variieren, typische Schichtdicken sind zwischen 1 und 12 [µm]. Die Abscheidegeschwindigkeit hat großen Einfluss auf Qualität sowie Kosten der Beschichtung und variiert im Bereich von 0,1 [µm/h] bis zu 10 [µm/h]. Die Langzeitstabilität der Diamantschicht bei oxidativen Bedingungen ist stark vom Energieeintrag und dem Elektrolyten abhängig. Die Abtragungsraten der BDD-Schicht sind besonders bei Anwesenheit von Essigsäure aufgrund der Bildung von Methylradikalen zu berücksichtigen. Als Substratmaterial kommen entweder Metallsubstrate wie Titan, Zirconium, Niob, Tantal oder Nichtmetallsubstrate, wie Silizium, Siliziumcarbid und Graphit zum Einsatz. Einflussfaktoren in Bezug auf Materialkosten, elektrische Leitfähigkeit, thermische Expansion, chemische Stabilität, mechanische Festigkeit sowie thermische Stabilität und Wasserstoffversprödung bestimmen die Wahl des Substratmaterials. Häufig wird Niob verwendet, da dafür ein gemeinsamer Nenner aller Faktoren gefunden werden kann [42,43,44,45,36].

• BDD-Partikelelektroden

Diamantpartikelelektroden werden durch die mechanische Immobilisierung von bor-dotierten Diamantpartikeln in der Größe von 100 – 200 [µm] hergestellt. Diese Partikel können entweder an der Oberfläche eines Substrates oder innerhalb eines nicht-leitenden Substrates eingebracht werden. Trotz ähnlicher Dotierung und Materialien ist das elektrochemische Verhalten anders als an Diamantfilmelektroden aufgrund veränderter Stofftransportbedingungen an der Elektrodenoberfläche [44,45,46].

In Abbildung 6-13 ist der Aufbau unterschiedlicher Diamantelektroden schematisch dargestellt.

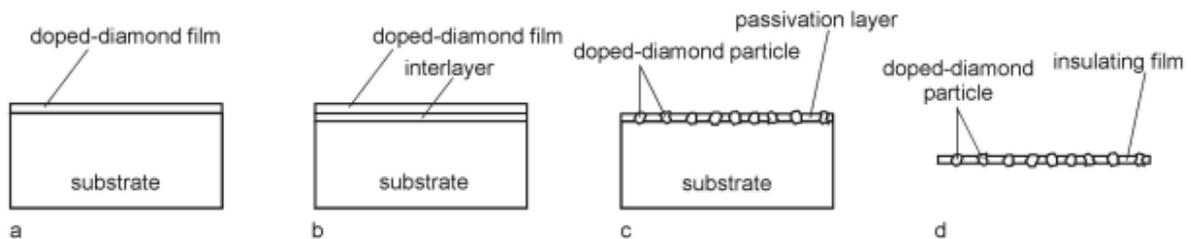


Abbildung 6-13: Schema von unterschiedlichen Diamantelektroden; a: Filmelektrode ohne Zwischenschicht, b: Filmelektrode mit Zwischenschicht, c: Partikelelektrode, Partikel an der Oberfläche eines Substrates, d: Partikelelektrode, Partikel innerhalb eines nicht-leitenden Substrates [44]

6.1.5.1 BDD – HFCVD / PACVD Filmelektrode

Die Herstellung von dünnen Diamantschichten auf Elektrodenoberflächen ist sowohl mit der HFCVD als auch mit PACVD-Beschichtungstechnologie möglich. Für großflächige Bauteile und komplexe, dreidimensionale Strukturen wird das HFCVD-Verfahren zum jetzigen Zeitpunkt bevorzugt. Die Abscheidung an einem Heizdraht (HFCVD) hat Vorteile in Bezug auf Kosten, Scale-up, Beschichtungsprozess und Flexibilität. Bei der Verwendung eines Plasmas für die Beschichtung treten derzeit noch Probleme bei der Vergrößerung des wirkenden Plasmas auf große Oberflächen auf [43,47].

Im Produktionsmaßstab wird fast ausschließlich die HFCVD-Technik eingesetzt. Entwicklungsschritte bei der Abscheidung im Plasma sind mit dem Ziel zu erwarten, die Kosten für diamantbeschichtete Elektroden wesentlich zu verringern. Um einen Vergleich dieser Beschichtungstechnologien und den Einfluss des Substratmaterials untersuchen zu können, wurden Elektrolyseversuche mit zwei unterschiedlichen Elektroden durchgeführt. (Tabelle 6-7). Als Referenz wurde eine mit dem HFCVD-Verfahren auf Niobsubstrat beschichtete Elektrode gewählt. Für Versuchszwecke stand ein auf Siliciumcarbid nach dem PACVD-Verfahren beschichteter Prototyp zur Verfügung.

Tabelle 6-7: Spezifikation BDD - Filmelektroden

	HFCVD	PACVD
Hersteller	DiaCCon	Schunk GmbH
Substrat	Niob	Siliciumcarbid
Beschichtung	Beidseitig, > 12 [μm] Schichtdicke	Einseitig, Schichtdicke unbekannt

Abbildung 6-14 zeigt den Oxidationsverlauf einer Glukoselösung an den beiden Elektroden. Mit der HFCVD-Elektrode war bei einem Ladungseintrag von 17,6 [Ah/l] eine CSB-Reduktion von 88 [%] zu verzeichnen, mit der PACVD-Elektrode bei gleichem Ladungseintrag in etwa 50 [%]. Zusätzlich wurde bei der Plasma-beschichteten Elektrode ein früherer Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyt gemessen. Diese Werte weisen auf eine niedrigere Qualität der Beschichtung der PACVD-Elektrode hin. In den Versuchen wurden die beiden Elektrodentypen nur nach der Oxidationsleistung in Bezug auf organische Substanzen beurteilt. Oberflächenstrukturanalysen zur Beurteilung der Diamantschicht an der Elektrode standen nicht zur Verfügung.

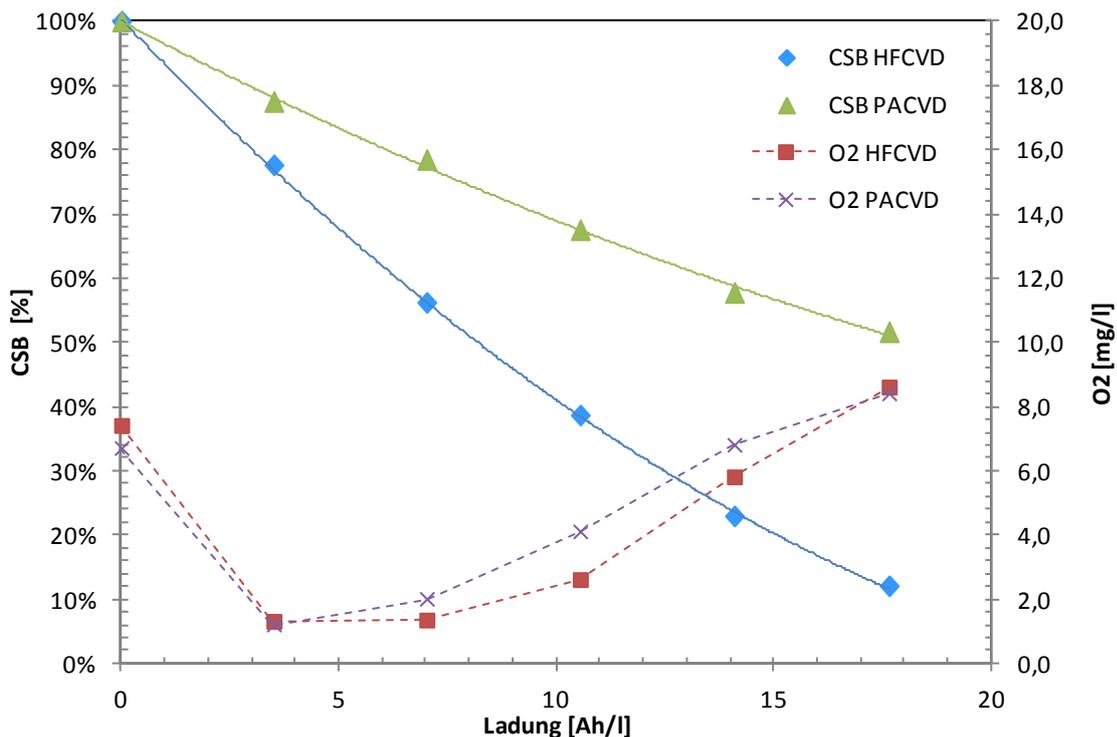


Abbildung 6-14: Vergleich BDD-Elektroden HFCVD/PACVD, Versuche: Dia_BDD_V04, Dia_SiC_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse I, Substanz: Glukose, Anode: BDD – HFCVD, BDD - PACVD, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $V = 0,25$ [V], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 20$ [l/h], $A = 0,00175$ [m²]

Aufgrund der Sprödhheit des Siliciumcarbides kam es nach einigen Versuchen zu einem Bruch der Elektrode (Abbildung 6-15). Die Bruchlinie war an der Stelle zu verzeichnen, an der punktuell über die Stromaufgeber ein Kräfteintrag auf die Elektrode wirkte.



Abbildung 6-15: Beschädigung PACVD-Elektrode

Trotz des schlechteren Abschneidens der PACVD-Beschichtung und der Beschädigung im Siliciumcarbidgebiet liefern die erhaltenen Ergebnisse wichtige Hinweise für die Elektroden- und Zellenentwicklung. Aufgrund des niedrigen Materialpreises von Siliciumcarbid und der theoretischen Möglichkeiten der PACVD-Beschichtung sind die Möglichkeiten für die Herstellung von BDD-Filmelektroden noch nicht ausgereizt.

6.1.5.2 Dreidimensionale BDD-Filmelektrode

Der Einsatz von dreidimensionalen Elektroden in der elektrochemischen Verfahrenstechnik kann die Strom- und Stofftransportlimitierungen in einer Elektrolysezelle positiv beeinflussen. Dazu gehören poröse Elektroden, Partikelfestbettelektroden oder Gasdiffusionselektroden. Einerseits bewirkt die große spezifische Oberfläche eine Vergrößerung der Reaktionszone und andererseits wird beim Durchströmen der dreidimensionalen Elektroden die Turbulenz sowie der Stoffaustausch an der Elektrodenoberfläche verbessert. Nach SCHMIDT kann der Stofftransportkoeffizient k_m bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit um den Faktor fünf erhöht werden, wenn eine poröse Elektrode anstatt einer planparallelen Elektrode verwendet wird [11]. Mit einer Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten kann die Grenzstromdichte für die Reaktion erhöht und der Übergang vom stromtransportkontrollierten Bereich in den stofftransportkontrollierten Bereich zu niedrigeren Konzentrationen verschoben werden (vgl. Kapitel 3.1.2 und Kapitel 6.1.3.1).

Abhängig von der Anwendung kommen häufig Schüttungen oder Gitterstrukturen zum Einsatz. Die Diamantbeschichtung von dreidimensionalen Körpern erfolgt mit dem HFCVD-Verfahren an geeigneten dreidimensionalen Metallstrukturen [48]. Die Kontaktierung und Stromverteilung in porösen Elektroden müssen in einer Durchflusszelle konstruktiv so gelöst werden, dass ein stabiler Betrieb gewährleistet werden kann. In der Literatur nach NAVA ET AL [49] und BROWN ET AL [50] ist der Aufbau von Durchflusselektrolysezellen ausgestattet mit unterschiedlichen dreidimensionalen Elektroden beschrieben.

Um eine dreidimensionale BDD-Filmelektrode mit möglichst großer Oberfläche bei gleichen Oxidationseigenschaften wie Plattenelektroden herzustellen, müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Die Porenstruktur muss groß genug gewählt werden, um eine gleichmäßige Diamantbeschichtung aus der Gasphase auch in den inneren Porenoberflächen sicherzustellen.
- Durch die Porosität der Elektrode soll eine größere Oberfläche bei gleicher projizierter Fläche als bei Plattenelektroden erreicht werden.
- Die Stromaufnahme und die Stromverteilung sollen in der dreidimensionalen Elektrode möglichst gleichmäßig erfolgen.

Zur Einhaltung dieser Faktoren wurde durch Elektronenstrahlschmelzen (Electron Beam Melting - EBM) eines Titanpulvers eine dreidimensionale Gitterstruktur gesintert. Anschließend wurde dieser Metallkörper mit dem HFCVD-Verfahren beschichtet. In Tabelle 6-8 und Abbildung 6-16 sind die Spezifikationen der 3D-BDD-Elektrode aufgelistet und Bilder der Struktur sowie Geometrie der Elektrode dargestellt.

Tabelle 6-8: Spezifikation 3D-BDD-Elektrode

	3D-BDD-Elektrode
Grundkörper	Universität Erlangen, Lehrstuhl WTM
Beschichtung	DiaCCon
Substrat	Titan
Geometrie (L x B x H)	160 x 60 x 5 mm
Maschenweite	3 x 3 mm

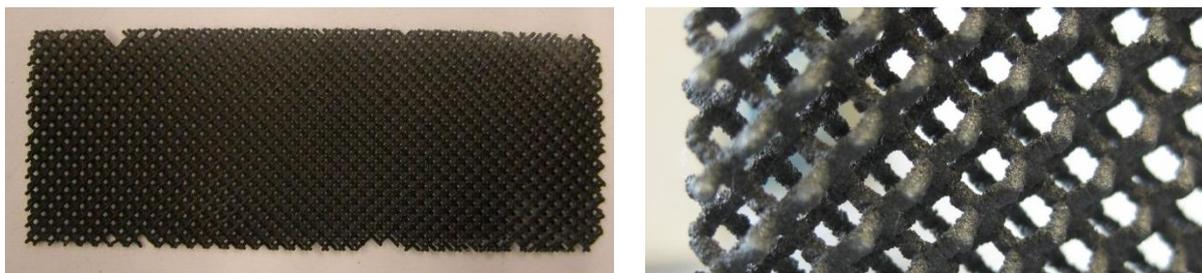


Abbildung 6-16: 3D-BDD-Elektrode

Aufgrund der Sprödhheit des gesinterten Titanpulvers und der Verformung des Elektrodenkörpers von wenigen zehntel Millimetern durch die hohen Temperaturen während des Beschichtungsprozesses musste eine Stromkontaktierung gefunden werden, welche den Titangrundkörper durch die Krafteinwirkung der Kontaktierung nicht beschädigte und die geringfügige Verformung der Elektrode kompensierte. In Abbildung 6-17 ist die in einem Acrylglasrahmen kontaktierte 3D-BDD-Elektroden dargestellt. Die Stromkontaktierung

erfolgte über Titanschienen, die die Gitterstruktur an den beiden Längsseiten berühren. Die leitfähige Verbindung und Abdichtung nach außen wurde mit acht Titanbolzen, an welche die Stromzuleitungen angesteckt wurden, realisiert. Die 3D-BDD-Elektrode wurde als Anode verwendet, als Kathode wurden beidseitig CFC-Platten eingesetzt.



Abbildung 6-17: Kontaktierung 3D-BDD-Elektrode

Abbildung 6-18 zeigt exemplarisch den Vergleich der Oxidationstrends von organischen Substanzen an einer BDD-Platte (2D) und einem BDD Gitter (3D). Die Versuche wurden bei einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ durchgeführt. Aufgrund der größeren Oberfläche und dem zusätzlichen Turbulenzeintrag durch die Gitterstruktur wurde eine Verbesserung der CSB-Reduktion an der 3D-BDD-Elektrode erwartet. Diese Effizienzsteigerung sollte anhand einer Verlängerung des stromtransportkontrollierten (linearen) Bereiches dargestellt sowie durch eine Verringerung des Gesamtladungseintrages gemessen werden können. Die Degradation an beiden Elektroden verlief entgegen den theoretischen Ansätzen ähnlich. Bis zu einem Ladungseintrag von etwa 17 [Ah/l] war ein linearer Verlauf zu beobachten, anschließend erfolgte der Abbau exponentiell. Es wurde vermutet, dass die Oberflächenvergrößerung der dreidimensionalen Elektrode sowie der zusätzliche Turbulenzeintrag durch die Gitterstruktur nicht groß genug waren, um eine signifikante Verbesserung der CSB-Reduktion zu erreichen.

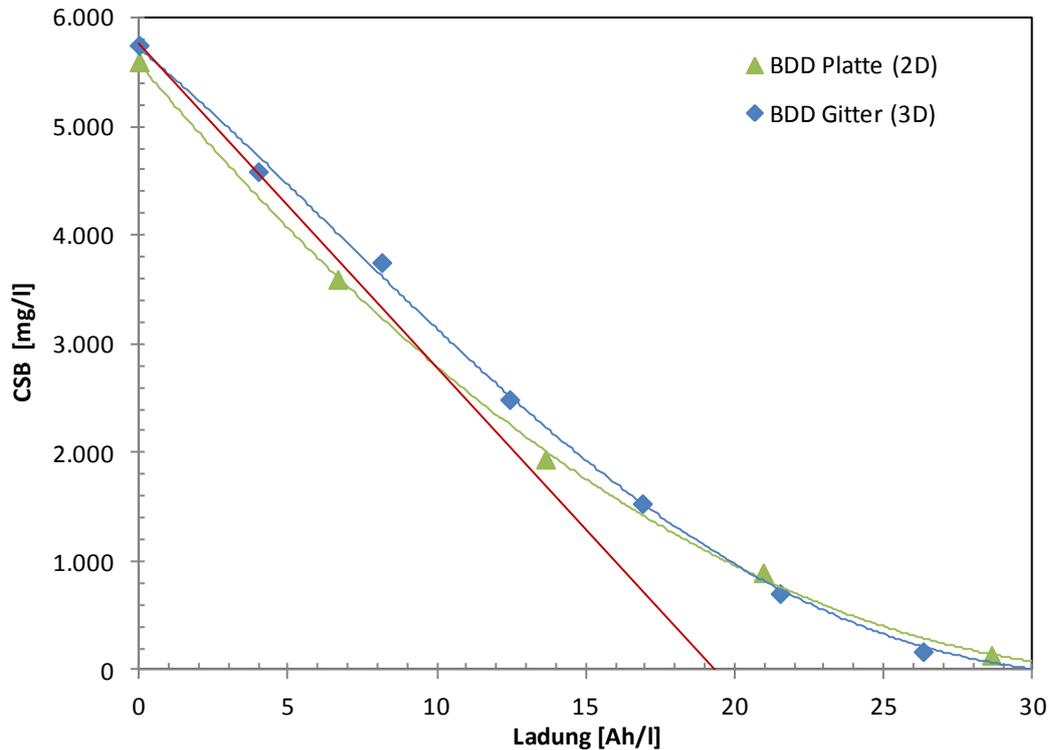


Abbildung 6-18: Vergleich BDD-Gitter/BDD-Platte, Versuch: Dia_V03, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD-Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $V = 0,75$ [V], $i = 500$ [A/m²], $A = 0,01$ [m²]; Versuch: ASV08, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD-Gitter, Kathode: 2 x CFC, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $V = 1,25$ [V], $i = 500$ [A/m²], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf (ASV08)

Nach mehreren Wiederholungen und etwa 600 [Ah] Elektrolysedauer musste die Elektrolysezelle aufgrund steigender Zellspannungen und verminderter Abbauleistung zerlegt werden. Die Stromkontaktierungsschienen zeigten sehr starke Korrosionserscheinungen aufgrund der oxidativen Belastung (Abbildung 6-19). Es war anzunehmen, dass die Materialqualität des verwendeten Titans (Grade 2) nicht ausreichend für diese Bedingungen war. Zudem konnten Kurzschlüsse, bedingt durch die seitliche Kontaktierung an den Ecken des Gitters, nicht ausgeschlossen werden. Ein stabiler Betrieb der starren und spröden 3D-Elektrode war mit dieser Konstruktion nicht möglich. Es wurde vermutet, dass die BDD-Beschichtung während der Versuche zumindest teilweise beschädigt wurde, da nicht mehr die gleichen Abbauraten wie mit einer neuen Elektrode erreicht werden konnten.

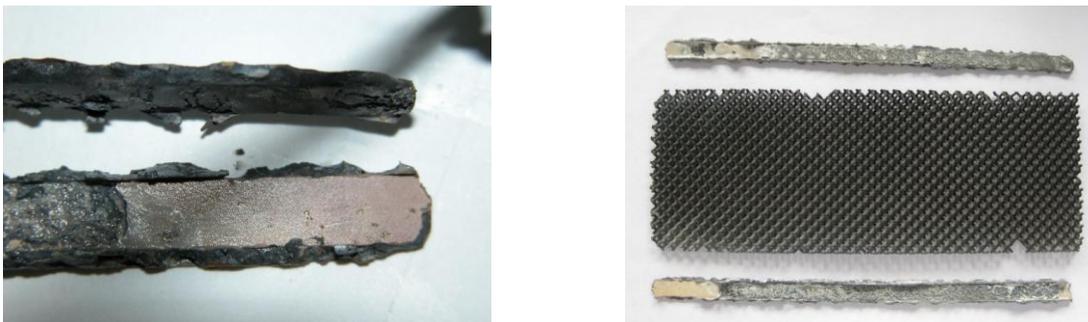


Abbildung 6-19: Beschädigung Kontaktierung 3D-BDD-Elektrode

Aufgrund der erhöhten Komplexität in der Herstellung sowie Beschichtung der dreidimensionalen BDD-Elektroden, der Schwierigkeiten bei der Kontaktierung, der Stabilität der BDD-Schicht und des unveränderten Oxidationsverlaufes wurde der Einsatz von dreidimensionalen BDD-Elektroden nicht weiterverfolgt.

6.1.5.3 BDD-Partikelelektrode

Im Gegensatz zu den Zellaufbauten mit BDD-Filmelektroden in monopolarer Bauweise können die verwendeten BDD-Partikelelektroden nur in einer bipolaren Verschaltung eingesetzt werden. Die BDD-Diamantpartikel waren in einem nichtleitenden, fluorierten Kunststoff eingebracht, dadurch konnte dieses Material nicht direkt mit Strom kontaktiert werden sondern war zwischen zwei Aufgeberelektroden installiert. Im Betrieb polarisieren sich die Flächen der BDD-Partikelelektrode und wirken auf der einen Seite als Anode auf der anderen Seite als Kathode. In Tabelle 6-9 sind die Spezifikationen der BDD-Partikelelektrode aufgezählt. Detaillierte Informationen zu den monopolaren und bipolaren Verschaltungsvarianten sind in Kapitel 7.2 zu finden.

Tabelle 6-9: Spezifikation BDD-Partikelelektrode

	BDD-Partikelelektrode
Hersteller	Proaqua
Trägermaterial	Fluorierter Kunststoff
Partikel	BDD-Diamantpartikel bis 250 [μm]
Geometrie (L x B x H)	160 x 160 x 0,3 [mm]

Als Aufgeberelektrode wurde als Anode eine BDD-Filmelektrode oder eine IrO_2 -Elektrode eingesetzt, als Kathode eine Stahlelektrode. Dazwischen wurde die BDD-Partikelelektrode installiert, abgedichtet mit Vitondichtungen. Die aktive Anodenfläche bestand dadurch zur Hälfte aus der BDD-Partikelelektrode und zur Hälfte aus der Aufgeberelektrode. Um die Oxidationsleistung der BDD-Partikelelektrode vergleichen zu können, wurden Versuche mit unterschiedlichen Aufgeberelektroden in bipolarer Verschaltung durchgeführt. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit einer monopolaren Elektrolyse an einer BDD-Filmanode und an einer IrO_2 -Anode verglichen. Alle Versuche wurden bei einer Stromdichte von 500 [A/m^2] durchgeführt.

In Abbildung 6-20 sind die Oxidationsverläufe an den unterschiedlichen Elektrodenmaterialien dargestellt. Bei der Oxidation von organischen Substanzen an der monopolaren BDD-Filmelektrode war ein typischer Degradationsverlauf nahe an der theoretischen Oxidationslinie zu verzeichnen. Eine komplette Mineralisation konnte bei einem Ladungseintrag von etwa 30 [Ah/l] erzielt werden. An der Iridiumoxid-beschichteten Elektrode war keine Abnahme des CSB-Wertes messbar. Beim bipolaren Zellaufbau BDD-Partikelelektrode/BDD-Filmaufgeberelektrode war ein vollständiger Abbau der organischen Substanzen bei einem Ladungseintrag von 50 [Ah/l] feststellbar. Die Degradation fand an der

BDD-Filmelektrode und an der BDD-Partikelektrode statt. Der bipolare Aufbau BDD-Partikelelektrode/IrO₂-Aufgeberelektrode zeigte einen linearen Degradationsverlauf mit einer CSB-Reduktion von 46 [%] bei einem Ladungseintrag von 30 [Ah/l]. Eine Reduktion der organischen Komponenten war nur an der BDD-Partikelelektrode zu erwarten.

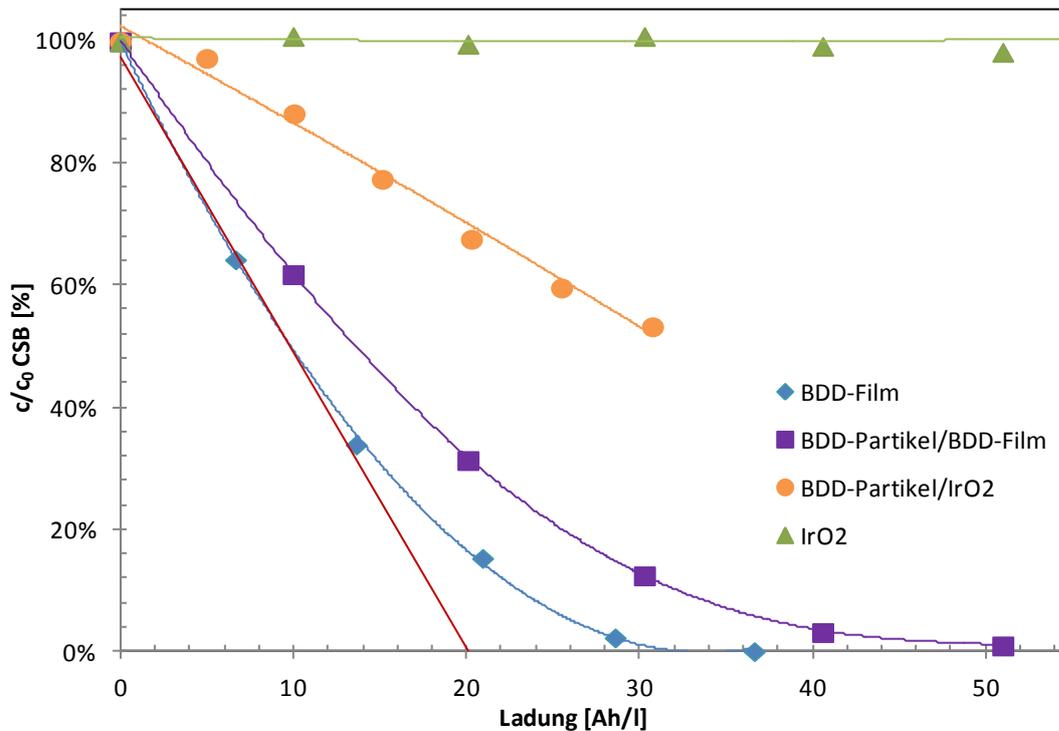


Abbildung 6-20: Vergleich BDD-Film/BDD-Partikel Elektrode, Versuch: Dia_V03, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD-Film, Kathode: CFC, CSB₀ = 5500 [mg/l], V = 0,75 [l], i = 500 [A/m²], A = 0,01 [m²] (monopolar); Versuch: Glu_PA_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD-Partikel/BDD-Film, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 5200 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], A = 0,02 [m²] (bipolar 2 x 0,01 [m²]); Versuch: Glu_PA_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD-Partikel/IrO₂, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 5350 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], A = 0,02 [m²] (bipolar 2 x 0,01 [m²]); Versuch: Glu_Irid_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: IrO₂, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], A = 0,02 [m²] (monopolar); Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf (Dia_V03)

Der Oxidationsverlauf an der BDD-Partikelelektrode korreliert mit den Ergebnissen nach KRAFT [45]. Es ist mit einer verminderten Produktion von Hydroxylradikalen, einer vermehrten Nebenproduktbildung und geänderten Stofftransportbedingungen im Vergleich mit BDD-Filmelektroden zu rechnen. In der Literatur werden Versuche beschrieben, welche die Bildung von freiem Chlor an BDD-Filmelektroden, Mischoxidelektroden und BDD-Partikelelektroden vergleichen. Diese Ergebnisse zeigen, dass an BDD-Partikelelektroden die größte Konzentration an freiem Chlor gemessen werden konnte [51]. Dies bestätigt die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen an BDD-Filmelektroden und BDD-Partikelelektroden. An BDD-Partikelelektroden ist eine Oxidation von organischen Substanzen möglich, jedoch bei einem geringeren Stromnutzungsgrad. Die preisgünstige Herstellung und die Möglichkeit einer bipolaren Zellkonstruktion sind Stärken der BDD-Partikelelektrode. Nachteilig sind die geringere Robustheit der Folien und der erhöhte Energiebedarf zu sehen.

6.2 Abbauverhalten von organischen Modellsubstanzen

Nach den Versuchen mit verschiedenen Elektrodenmaterialien, Elektrodengeometrie und unterschiedlichen BDD-Beschichtungstechnologien in Kapitel 6.1 erwies sich die auf einer Niobplatte mit dem HFCVD-Verfahren beschichtete BDD-Filmelektrode als die derzeit geeignetste Anode für die elektrochemische Abwasserbehandlung. In den folgenden Untersuchungen dieser Arbeit wurde ausschließlich diese Elektrode (HFCVD BDD-Film auf Niob) verwendet.

Der Abbau von organischen Substanzen an BDD-Elektroden ist in der Literatur durch eine Vielzahl von Untersuchungen beschrieben (vgl. Tabelle 6-10). Eine Degradation an BDD-Elektroden war bei allen untersuchten Substanzen möglich. Abhängig von den gewählten Startkonzentrationen, Stromdichten und Zellaufbauten waren Unterschiede im Verlauf der Oxidation zu verzeichnen.

Tabelle 6-10: Anodische Oxidation von organischen Substanzen

Substanz	Stromdichte	Anmerkung	Quelle
Benzoessäure	$i = 50 - 320 \text{ [A/m}^2\text{]}$	Komplette Mineralisation, Vergleich COD-ICE-Modell	[52]
Phenole und Chlorphenole	$i = 150 - 600 \text{ [A/m}^2\text{]}$	Komplette Mineralisation, Elektrodenvergleich, Zwischenprodukte, Cyclovoltammetrie Vergleich COD-ICE-Modell	[53,54,55,56,57]
2-Naphtole	$i = 150 - 600 \text{ [A/m}^2\text{]}$	Komplette Mineralisation, Cyclovoltammetrie, Vergleich COD-ICE-Modell	[58]
1,4-Dioxan	$i = 50 - 500 \text{ [A/m}^2\text{]}$	Komplette Mineralisation, Cyclovoltammetrie, Elektrodenvergleich Vergleich COD-ICE-Modell	[59,60]
Glukose	$i = 150 - 600 \text{ [A/m}^2\text{]}$;	Komplette Mineralisation, Labor- und Pilotversuche	[61]
Huminsäure	$i = 25 - 100 \text{ [A/m}^2\text{]}$	Degradationsverlauf, Elektrodenvergleich	[62,63,64]

Der Oxidationsverlauf von Glukose, Phenol und 1,4-Dioxan in Abbildung 6-21 zeigt eine lineare Degradation, welche bei niedriger Konzentration in einen exponentiellen Verlauf übergeht. Dies korreliert mit der in Kapitel 6.1 beschriebenen Oxidation an BDD-Elektroden. Eine nähere Betrachtung des Abbaus von Glukose und Huminsäure zeigte wesentliche Unterschiede im Oxidationsverlauf. Bei ungefähr gleicher Startkonzentration von Glukose und Huminsäure, gemessen als 10000 [mgO₂/l] CSB, war bei einem Ladungseintrag von 50 [Ah/l] die gesamte Glukose abgebaut, jedoch nur etwa 20 [%] der Huminsäure.

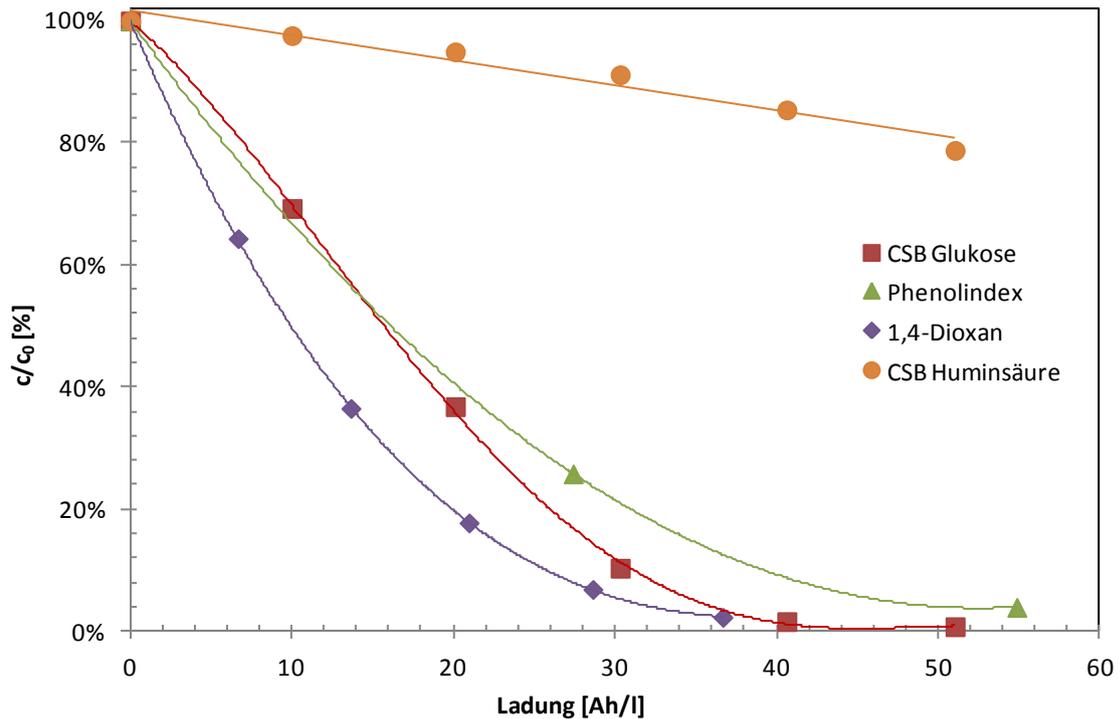


Abbildung 6-21: Degradation von organischen Substanzen; Versuch: Glu_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD-Film, Kathode: 1.4301, $c_{0,Glukose} = 10$ [g/l], $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $V = 1$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Versuch: Tyr_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD, Kathode: 1.4301, $c_{0,Phenolindex} = 1,3$ [g/l], $CSB_0 = 58000$ [mg/l], $V = 5,5$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $\dot{V} = 500$ [l/h], $A = 0,075$ [m²]; Versuch: Dia_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Anode: BDD, Kathode: CFC, $c_{0,1,4-Dioxan} = 14,4$ [g/l], $CSB_0 = 33000$ [mg/l], $V = 0,75$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,01$ [m²]; Versuch: s.a.CSB_V07, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Huminsäure-Na-Salz, Anode: BDD, Kathode: 1.4301, $c_{0,Huminsäure} = 10$ [g/l], $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $V = 1$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]

Diese Inhibition bei der elektrochemischen Behandlung von Huminsäure im Abwasser kann auf mehrere Faktoren zurückführbar sein. Huminstoffe sind sehr komplexe Moleküle mit einem Molekulargewicht im Bereich von wenigen hundert bis mehreren hunderttausend Gramm pro Mol. Häufig sind Mischungen von Huminsäuren und Fulvosäuren in Abwasserproben zu erwarten. Diese beiden Substanzen unterscheiden sich in Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert. Fulvosäuren sind im gesamten pH-Bereich löslich, während Huminsäuren bei einem pH-Wert kleiner zwei unlöslich sind [65]. Anhand der Molekülgröße von Huminsäuren sind diese als Kolloide einzuordnen (Abbildung 6-22).

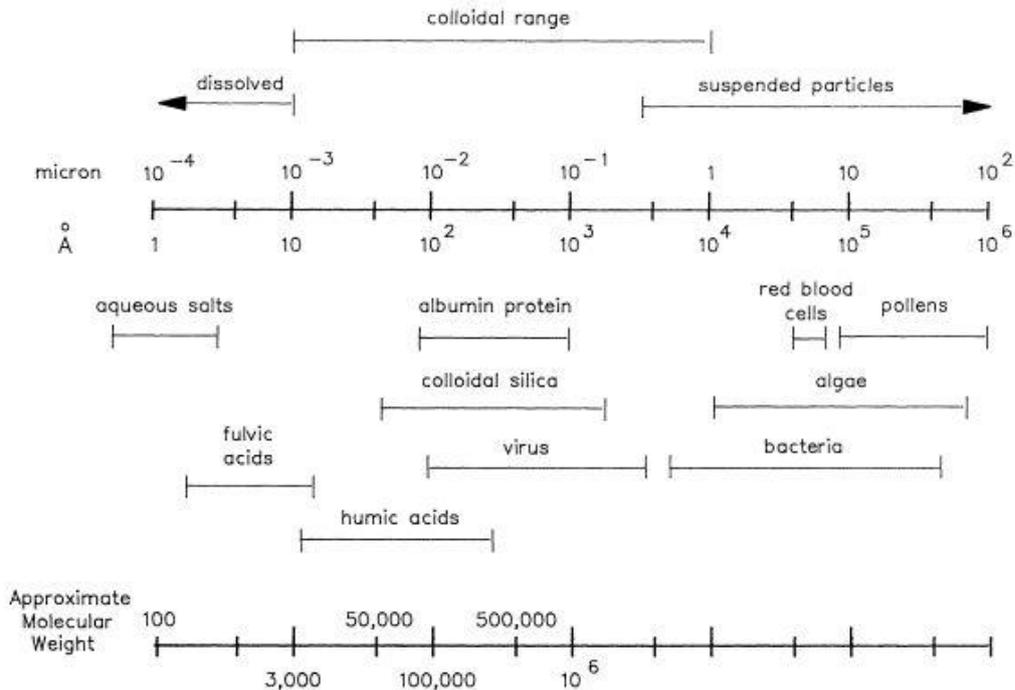


Abbildung 6-22: Partikelgröße von Wasserinhaltsstoffen [65]

Bei der elektrochemischen Oxidation von organischen Substanzen findet der Oxidationsprozess entweder direkt an der Elektrodenoberfläche (direkte Oxidation) oder in einer sehr dünnen Schicht an der Elektrode (indirekte Oxidation mittels Hydroxylradikalen) statt. Ausgehend von der elektrolytischen Doppelschicht an Elektroden ist diese Schicht nur einige Nanometer dick (10 – 40 [nm]) [11,66,67]. Aufgrund der hohen Reaktivität der Radikale können diese nur sehr begrenzt in die Bulkphase der Elektrolyse gelangen. Für eine hohe Stromausbeute und Oxidationsausbeute müssen die organischen Substanzen in der Wassermatrix gelöst vorliegen, um an die Elektrodenoberfläche zu gelangen und oxidiert werden zu können.

Zur Untersuchung des Oxidationsverlaufes von kolloidalen Substanzen wurden Mischungen von Glukose und Huminsäure elektrochemisch an BDD-Elektroden oxidiert. Zusätzlich wurde den Elektrolytlösungen ein Carbonatpuffer zugegeben, um den pH-Wert konstant im neutralen Bereich zu halten und eine Fällung der Huminstoffe ausschließen zu können. In Abbildung 6-23 sind die Degradation von Mischungen aus 100 [%] Glukose, 75 [%] Glukose / 25 [%] Huminsäure und 50 [%] Glukose / 50 [%] Huminsäure, gemessen als CSB in [mgO₂/l], dargestellt. Mit steigendem Anteil an Huminstoffen nahm die Oxidationshemmung zu. Bei einem Ladungseintrag von 50 [Ah/l] war die reine Glukoselösung komplett oxidiert, die Mischung mit einem Anteil von 75 [%] Glukose wurde zu etwa 80 [%] und der Elektrolyt mit je 50 [%] der beiden Substanzen nur zu 60 [%] abgebaut. Im Inset ist zusätzlich der gemessene gelöste Sauerstoff in den Elektrolyten während des Oxidationsprozesses aufgetragen. Dieser Messwert kann zur Bewertung der Oxidation und des Stromnutzungsgrades herangezogen werden (vgl. Kapitel 0). Mit steigender Inhibition durch den Anteil der Huminstoffe wurden erhöhte Sauerstoffkonzentrationen gemessen.

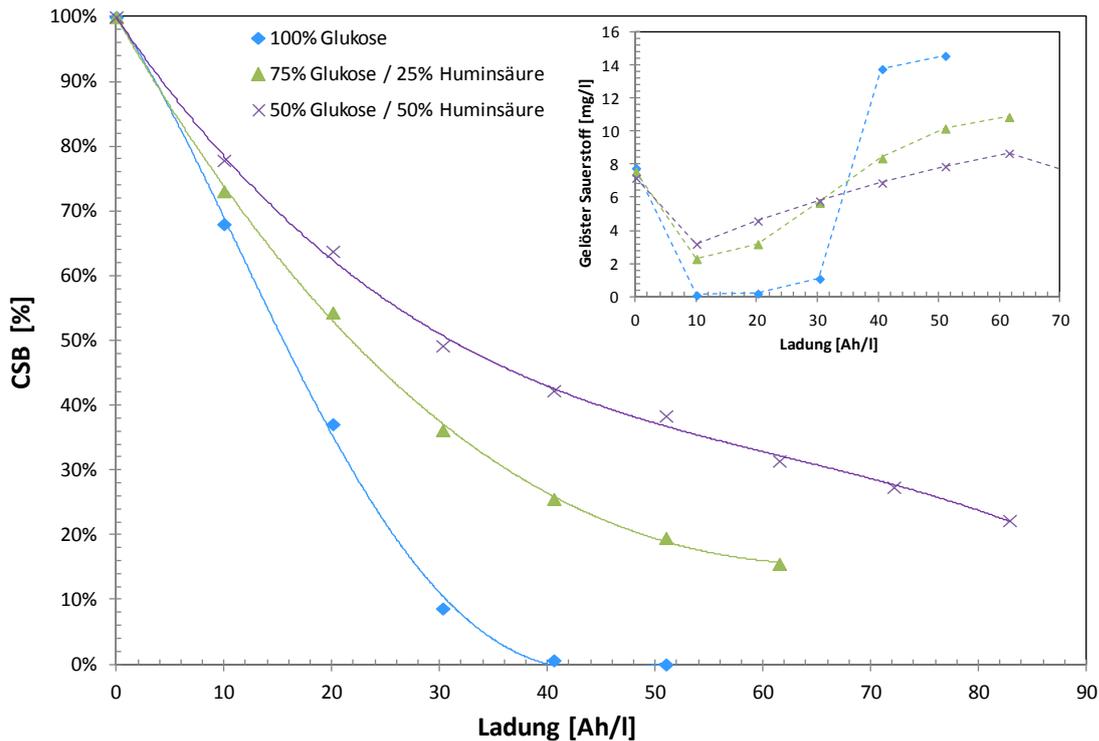


Abbildung 6-23: Degradation von Glukose/Huminsäure, Versuche: HCO₃_V01/s.a.CSB_V05/s.a.CSB_V03, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/Huminsäure-Na-Salz, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], V = 1 [V], i = 500 [A/m²], \dot{V} = 80 [l/h], A = 0,02 [m²]; Inset: Verlauf gelöster Sauerstoff vs. Ladung

Die elektrochemische Oxidation von Huminsäure an BDD-Elektroden ist möglich. Die Degradation ist im Vergleich zu anderen organischen Substanzen jedoch vermindert.

Die Vermutungen für diese Hemmung sind:

- Gehemmter Stofftransport von der Bulkphase an die Elektrodenoberfläche aufgrund der kolloidalen Eigenschaften.
- Verminderte Oxidation an der Elektrodenoberfläche und in der Reaktionszone aufgrund der Größe der Huminstoffe, da diese nicht vollständig in die dünne Schicht eintreten können.
- Die komplexe Struktur der Huminstoffe benötigt mehr Energie, um oxidiert werden zu können.
- Eine Koagulation der Kolloide durch Veränderung der Wassermatrix während des Elektrolyseprozesses kann nicht ausgeschlossen werden. Dadurch können ungelöste Feststoffe die Elektrode belegen und die aktive Elektrodenfläche vermindern.

6.3 Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Oxidation

Die Oxidation durch Hydroxylradikale in Abwässern wird von anorganischen Wasserinhaltsstoffen beeinflusst. Dazu zählen Chloridionen, Carbonate oder Ammoniumionen. Abhängig vom pH-Wert des Wassers stellt sich ein Gleichgewicht an vorliegenden Ionensorten ein, welche mit den Hydroxylradikalen reagieren können. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von anorganischen Substanzen und Glukose mit Hydroxylradikalen sind in Tabelle 6-11 aufgelistet. Diese Radikalfängerreaktionen vermindern die Konzentration von Oxidationsmitteln im Abwasser und beeinträchtigen den Abbau von organischen Substanzen.

Tabelle 6-11: Geschwindigkeitskonstanten Radikalfängerreaktionen [68]

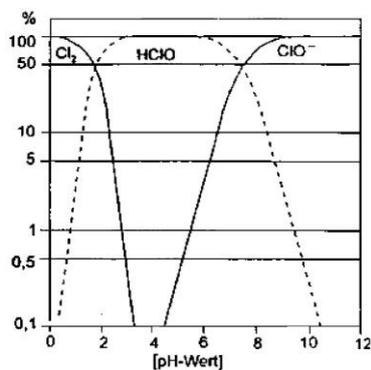
Substanz	Reaktion	k [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
Chlorid	$OH^\bullet + Cl^- \rightarrow HOCl^\bullet$	$4,3 \times 10^9$
Hydrogencarboat	$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O$	$8,5 \times 10^6$
Carbonat	$OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + OH^-$	$3,9 \times 10^8$
Ammoniak	$OH^\bullet + NH_3 \rightarrow NH_2^\bullet + H_2O$	9×10^7
Glukose	$OH^\bullet + C_6H_{12}O_6 \rightarrow H_2O + R$	$1,5 \times 10^9$

6.3.1 Chlorid

Bei der elektrochemischen Behandlung von chloridhaltigem Abwässern ist neben der Oxidation von organischen Substanzen mit Oxidationsreaktionen von Chlorid zu freiem Chlor nach Formel 6-23 zu rechnen.



Abhängig vom pH-Wert stellt sich ein Gleichgewicht von Chlor (Cl₂), hypochloriger Säure (HClO₃) und Chlorit (ClO⁻) im Abwasser ein (vgl. Abbildung 6-24).

Abbildung 6-24: Gleichgewicht von Cl₂, HClO und ClO⁻ abhängig vom pH-Wert [26]

Diese unterschiedlichen Oxidationsformen von Chlor sind ebenfalls Oxidationsmittel und können für die Abwasserbehandlung eingesetzt werden. Die experimentellen Ergebnisse von LIAO ET AL [69] zeigen, dass in einem pH-Bereich von 2 – 6 der größte Einfluss auf die

Hydroxylradikalkonzentration gemessen wurde. In diesem pH-Bereich liegen zu einem Großteil Ionen der hypochlorigen Säure vor. Mögliche Radikalfängerreaktionen von Chloriden lauten nach Formel 6-24 und 6-25:



In Abbildung 6-25 sind die Verläufe von Glukose, Chlorid und pH-Wert während der elektrochemischen Behandlung bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] dargestellt. Die Glukosedegradation zeigte einen typischen Verlauf mit einem linearen und exponentiellen Abbau von Glukose. Der pH-Wert sank aufgrund der Bildung von Säuren bis auf einen pH-Wert von zwei und stieg nach fast vollständiger Oxidation der organischen Komponenten wieder auf den neutralen Ausgangswert an. Im stromtransportkontrollierten Bereich (linearer CSB Verlauf bis etwa 30 [Ah/l]) wurde eine Abnahme der Chloridkonzentration von 12 [%] gemessen. Es ist anzunehmen, dass bei diesem pH-Wert die Cl⁻-Ionen zu Cl₂ oxidiert wurden und über die Gasphase aus dem Elektrolyten entwichen. Ab einem Ladungseintrag von 30 [Ah/l] lag ein stofftransportkontrolliertes Regime in Bezug auf die Glukoseoxidation vor. Aufgrund der verringerten Reaktionsmöglichkeit der Hydroxylradikale mit Glukose in diesem Regime, wurde eine Abnahme von 52 [%] der Chloridkonzentration durch direkte Oxidation von Chlorid an der Anode oder durch Reaktion mit Radikalen beobachtet.

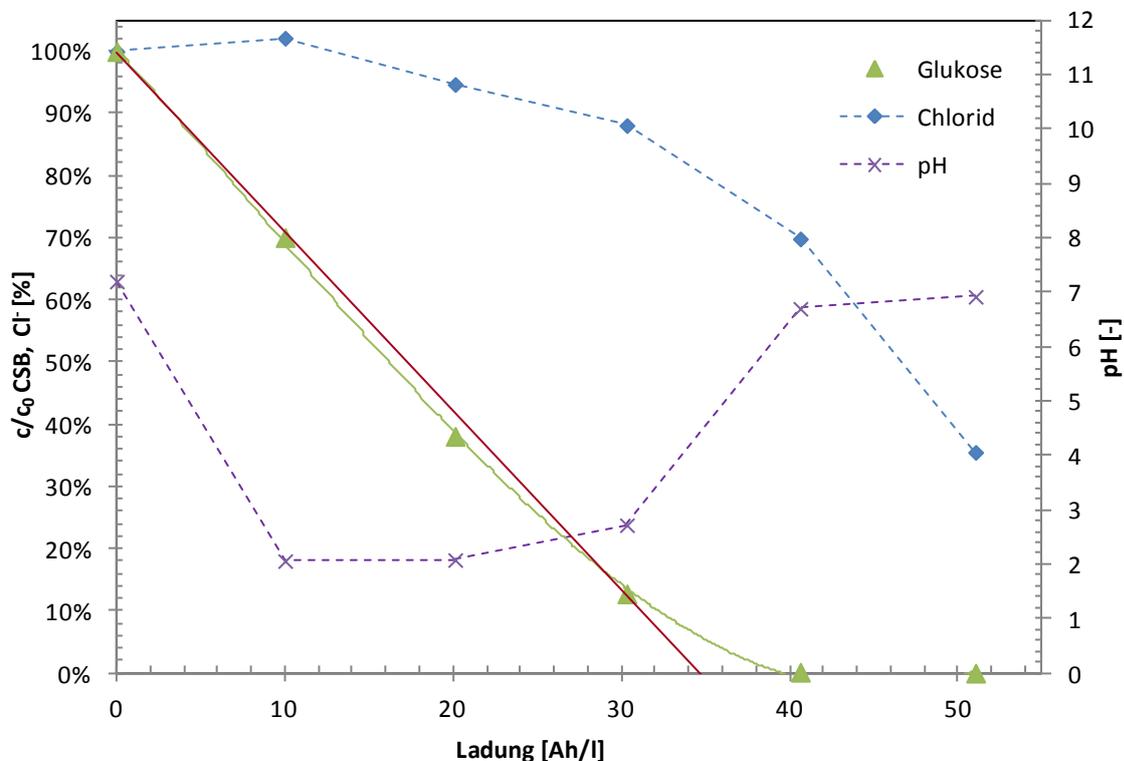


Abbildung 6-25: Einfluss von Chlorid auf die Oxidation, Versuch: Cl_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/NaCl, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], c_{0,Cl} = 3000 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], V̇ = 80 [l/h], A = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Trotz der hohen Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Chlorid mit Hydroxylradikalen zeigte die Oxidation der Glukoselösung keine merkliche Beeinflussung durch die Anwesenheit von Chloridionen im Elektrolyten. Es war kein signifikanter Unterschied im Oxidationsverlauf der organischen Fracht im Vergleich zu chloridfreien Elektrolysen (vgl. Abbildung 6-2) zu verzeichnen. Erst bei niedrigen CSB-Werten war mit einer verstärkten Reaktion von Chloridionen zu rechnen, wobei abhängig vom pH-Wert unterschiedliche Oxidationsstufen von Chlor vorliegen können.

6.3.2 Carbonat

Das Gleichgewicht von Kohlendioxid (CO_2), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 6-26 dargestellt, wobei HCO_3^- und CO_3^{2-} mit Hydroxylradikalen nach Formel 6-26 und Formel 6-27 reagieren können. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nach Tabelle 6-11 zeigt, dass die Hydroxylradikalreaktion von Carbonat wesentlich schneller erfolgt als mit Hydrogencarbonat. Liegt ein Abwasser mit einem pH-Wert unter fünf vor, kann der Einfluss von Carbonationen auf die elektrochemische Oxidation vernachlässigt werden. In diesem pH-Wert Bereich liegt fast ausschließlich gelöstes Kohlendioxid vor, welches nur eine geringe Reaktivität mit Hydroxylradikalen aufweist.

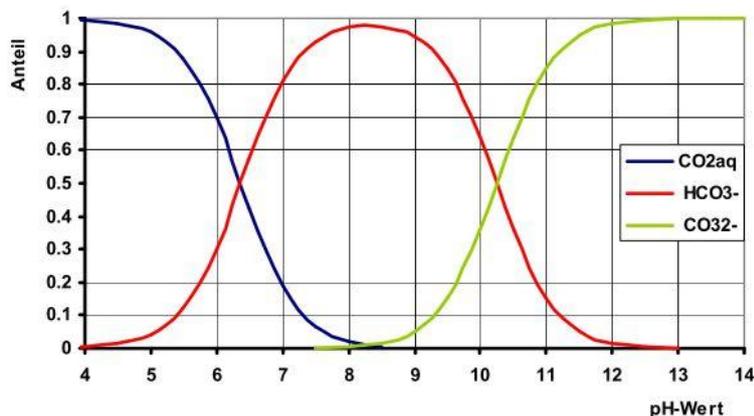


Abbildung 6-26: Gleichgewicht von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} abhängig vom pH-Wert [2]

Der Degradationsverlauf von Glukose in Anwesenheit von Carbonationen unter galvanostatischen Bedingungen von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ ist in Abbildung 6-27 veranschaulicht. Der pH-Wert bewegte sich während der Elektrolyse in einem Bereich von 6,5 bis 9,5, in welchem hauptsächlich Hydrogencarbonat vorlag. Die Änderung der HCO_3^- -Konzentration korrelierte mit den Veränderungen des pH-Wertes. Die Oxidation von Glukose wurde dadurch nicht beeinflusst. Ein charakteristischer Degradationsverlauf in der Nähe der theoretischen CSB-Änderung konnte gemessen werden.

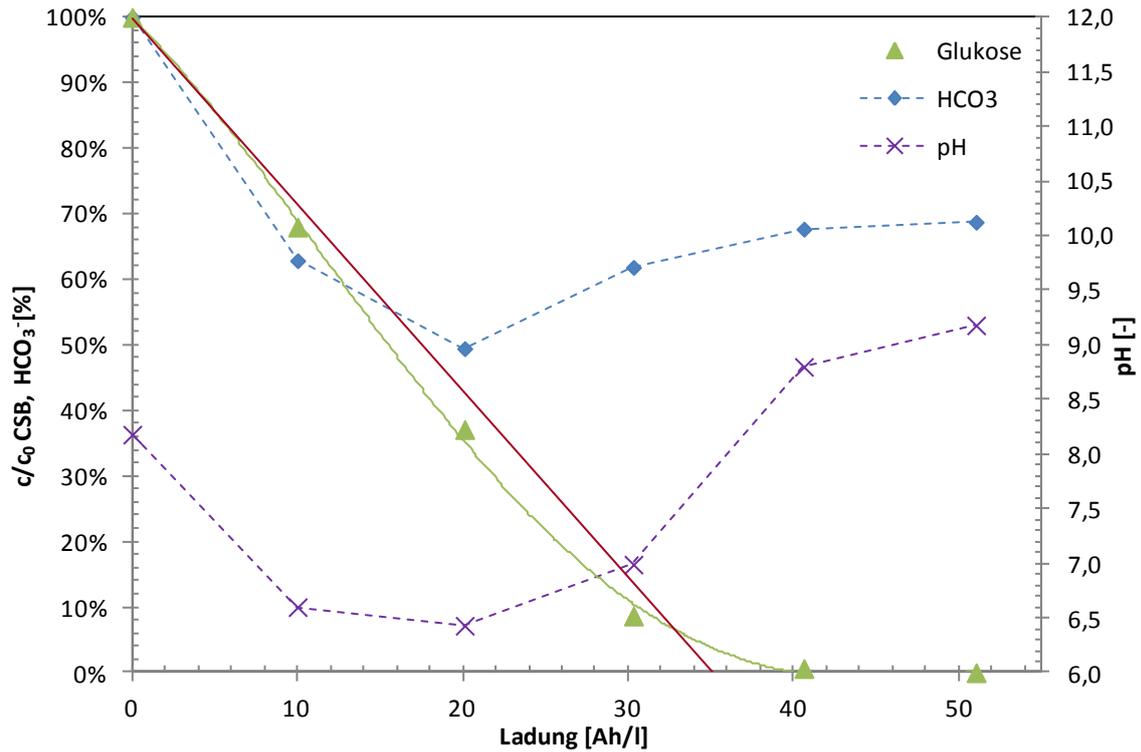


Abbildung 6-27: Einfluss von Carbonat auf die Oxidation, Versuch: HCO3_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/NaHCO₃, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], c_{0,HCO3-} = 5300 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], \dot{V} = 80 [l/h], A = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Ein Einfluss von Hydrogencarbonaten auf die Degradation von Glukose aufgrund von Radikalfängerreaktionen konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Abbauprodukte (organische Säuren) beim Oxidationsprozess ist ein hoher pH-Wert in der Wassermatrix unwahrscheinlich. Folglich können Hemmungen der Oxidation durch Carbonationen in den meisten Fällen ausgeschlossen werden.

6.3.3 Ammoniak/Ammonium

Neben Chlorid und Carbonat kommen in Abwässern häufig Ammoniumionen vor. Ein Abbau von Ammonium im Abwasser ist häufig eine Aufgabe der Abwasserreinigung. Komplexe Einflussfaktoren auf die elektrochemische Oxidation der organischen Fracht und Veränderungen in der Wassermatrix müssen beachtet werden. Eine direkte elektrochemische Oxidation ist nur mit NH_3 nach Formel 6-28 möglich, für den Abbau von NH_4^+ ist Hypochlorit (HClO) im Abwasser notwendig (Formel 6-29). KAPALKA ET AL [70,71] untersuchte die elektrochemische Oxidation von Ammonium an BDD und IrO_2 – Elektroden. Gemessene Cyclovoltammogramme bei pH-Werten von 5, 9 und 11 bestätigen, dass eine NH_3 – Oxidation erst bei basischem pH-Wert möglich ist. In Kombination mit Chlorid im Abwasser zur elektrochemischen Generierung von Hypochlorit konnte eine komplette Oxidation von Ammonium zu Nitrat auch bei sauren pH-Werten erreicht werden.



Abbildung 6-28 zeigt das Gleichgewicht von NH_3 und NH_4^+ abhängig vom pH-Wert. Erst ab einem pH-Wert von 8 kann mit einer direkten Oxidation von NH_3 mittels elektrochemischer Oxidation gerechnet werden.

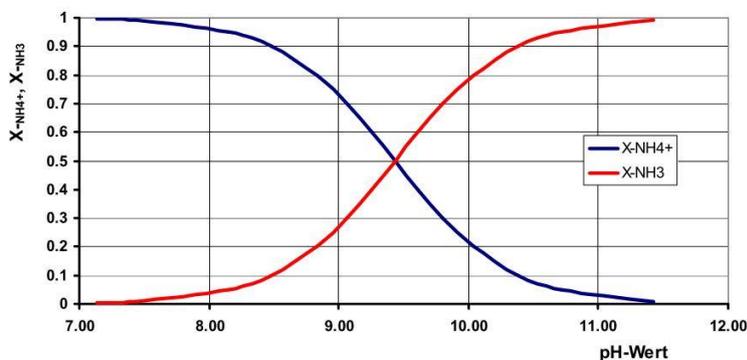


Abbildung 6-28: Gleichgewicht von NH_3 und NH_4^+ abhängig vom pH-Wert [2]

Die Oxidation von Glukose und Ammoniak an BDD-Elektrode wurde bei einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ durchgeführt. Eine Abnahme von 25 [%] $\text{NH}_3\text{-N}$ konnte bis zu einem Ladungseintrag von 10 [Ah/l] gemessen werden, bei einem pH-Wertbereich von $9 - 11$. Danach stagnierte die $\text{NH}_3\text{-N}$ Konzentration aufgrund des sinkenden pH-Wertes und der Gleichgewichtsverlagerung zu NH_4^+ . Die Degradation von Glukose verlief nach einem linearen und anschließenden exponentiellen Verlauf. Der Abstand zwischen dem theoretisch CSB-Verlauf und den tatsächlich gemessenen Werten deutet darauf hin, dass ein Teil der Ladungsmenge für die Oxidation von NH_3 verbraucht wurde (vgl. Abbildung 6-29).

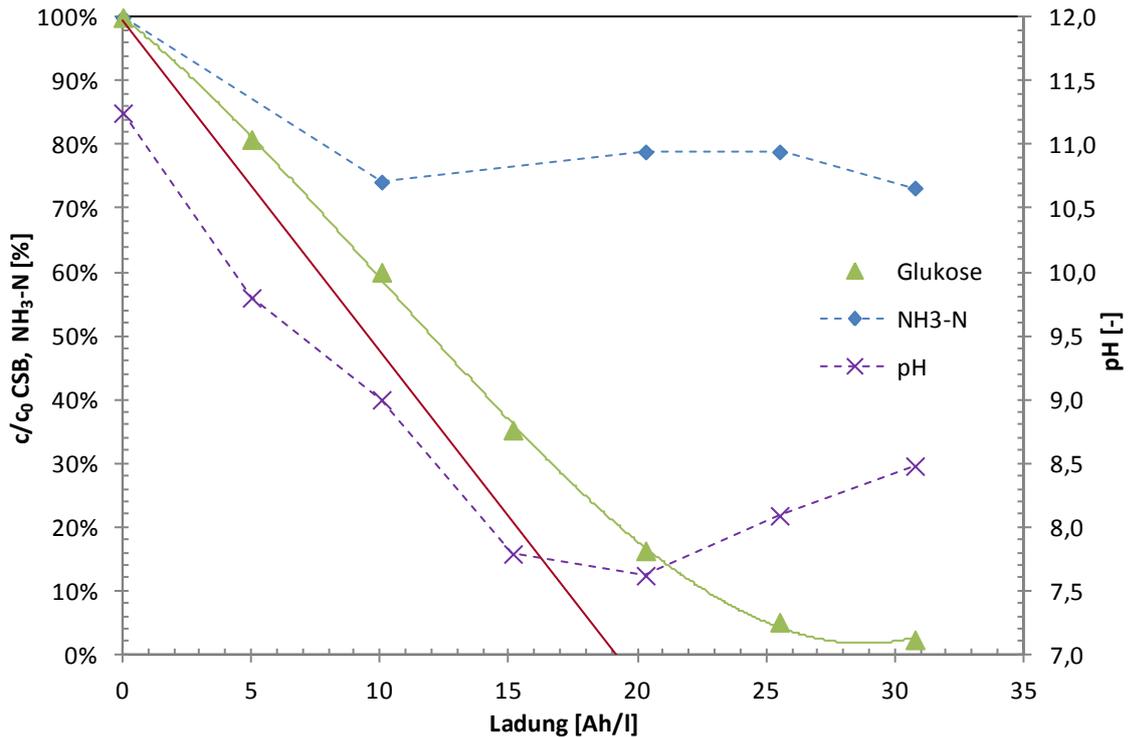


Abbildung 6-29: Einfluss von Ammoniak auf die Oxidation, Versuch: NH3_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/NH₃, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 5600 [mg/l], c_{0,NH3-N} = 1400 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], \dot{V} = 80 [l/h] A = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Der Degradationsverlauf von Glukose und Ammonium ist in Abbildung 6-30 dargestellt. Der pH-Wert war während der gesamten Elektrolyse unter einem Wert von 7, in welchem Bereich nur NH₄⁺-Ionen vorlagen. Eine Abnahme von NH₄-N konnte nicht gemessen werden, die kurzfristige Abnahme beim ersten und zweiten Messpunkt ist mit Schwankungen in der Analytik zu erklären. Die Glukoseoxidation verlief nach dem charakteristischen Verlauf der elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden. Eine direkte Oxidation von Ammonium in diesem pH-Wert Bereich kann ausgeschlossen werden.

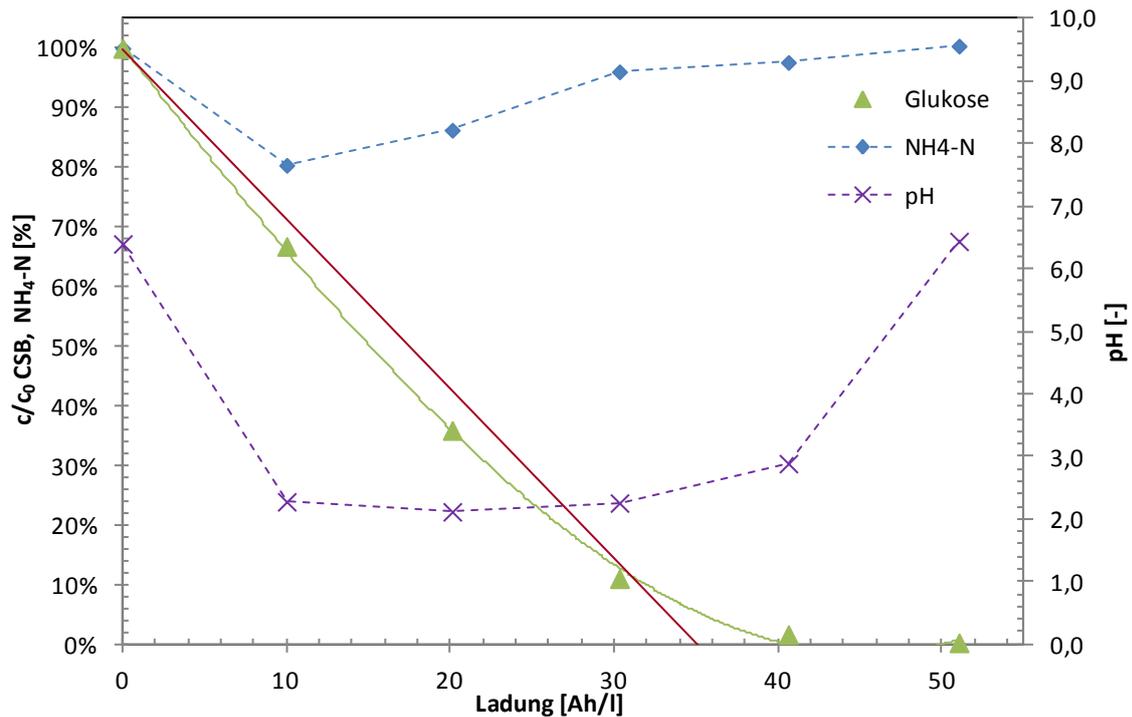


Abbildung 6-30: Einfluss von Ammonium auf die Oxidation, Versuch: NH4_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/(NH₄)₂SO₄, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], c_{0,NH4-N} = 300 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], \dot{V} = 80 [l/h], A = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Der Oxidationsverlauf von organischen Substanzen kann durch die Anwesenheit von Ammoniak beeinträchtigt sein. Hierfür muss ein pH-Wert des Abwassers größer als 9 vorliegen damit eine direkte Oxidation von NH₃ möglich ist. Bei Vorliegen von Ammonium im Abwasser bei niedrigen pH-Werten ist kein Einfluss auf die Oxidation von Glukose zu erwarten. Je nach Wassermatrix und Abbauziel können die elektrochemischen Reaktionen durch Veränderung des pH-Wertes oder durch Zugaben von Chloridionen beeinflusst werden. Aufgrund der toxischen Wirkung von Ammoniak im Abwasser ist eine direkte Oxidation bei hohen pH-Werten nicht anzustreben, sondern der indirekte Reaktionsweg über die elektrochemische Generierung von Hypochlorit und die Oxidation von Ammonium zu empfehlen.

6.4 Auswirkungen elektrochemischer Nebenreaktionen

Bei der elektrochemischen Behandlung von Abwasser können eine Vielzahl von unterschiedlichen Oxidations- und Reduktionsreaktionen auftreten. Abhängig von den organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen entstehen Nebenprodukte oder unerwünschte Intermediate, welche problematisch für einen kontinuierlichen Betrieb und für die Einhaltung geforderter Schadstoffgrenzwerte sind. Dazu zählen die Entstehung von halogenierten organischen Substanzen, Kalkablagerungen an den Elektroden oder auch verstärkte Schaumbildung durch den Gaseintrag in der Elektrolysezelle.

6.4.1 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Trotz geringer Aktivität von BDD-Elektroden im Vergleich zu anderen Elektrodenmaterialien freies Chlor in einem Elektrolyseprozess zu erzeugen, muss mit Oxidationsreaktionen von Chlorid im Elektrolyten gerechnet werden (vgl. Abbildung 6-31). Durch die direkte Reaktion von Chlorid oder die indirekte Oxidation von organischen Substanzen mit freiem Chlor könnten halogenierte organische Verbindungen während der Elektrolyse entstehen. Die Versuchsergebnisse nach KRAFT ET AL [72] und DITTMAR ET AL [73] zeigen, dass ein Anstieg der AOX-Konzentration während der Oxidation von organischen Substanzen an BDD-Elektroden gemessen wurde. Erst bei zusätzlichem Ladungseintrag nach fast vollständiger Degradation von CSB und Chlorid kann der AOX-Wert wieder elektrochemisch abgebaut werden. Die Untersuchungen von ANGLADA ET AL [74] und SÁNCHEZ-CARRETERO ET AL [75] bestätigen diese Nebenreaktion anhand der Analyse von chlorierten organischen Substanzen und Perchloraten. Sowohl für AOX als auch freies Chlor, insbesondere Perchlorat, gelten niedrige Grenzwerte im Bereich von wenigen Milligramm pro Liter. Folglich muss die Entstehung dieser Substanzen in der elektrochemischen Abwasserbehandlung genau verfolgt werden, um mit geeigneten Technologien die vorgeschriebenen Grenzwerte einhalten zu können.

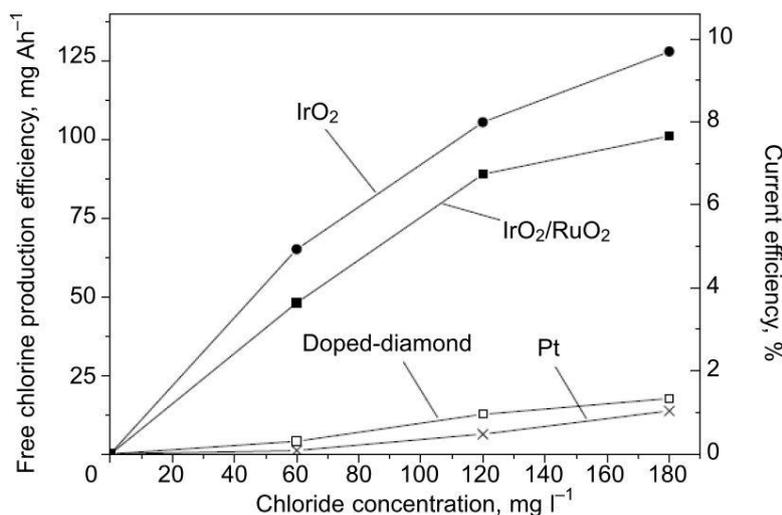


Abbildung 6-31: Produktion von freiem Chlor an unterschiedlichen Anodenmaterialien [76]

Die Verläufe von CSB, Chlorid und AOX in Abbildung 6-32 bestätigen die Daten aus der Literatur. Nachdem ein Großteil der organischen Fracht nach etwa 30 [Ah/l] abgebaut wurde, war eine verstärkte Degradation von Chlorid messbar. Ab diesem Ladungseintrag reagierten die Chloridionen zu freiem Chlor und in einer Folgereaktion zu halogenierten organischen Substanzen, detektiert als AOX. Im Inset ist der Anstieg der AOX-Konzentration während der Elektrolyse dargestellt.

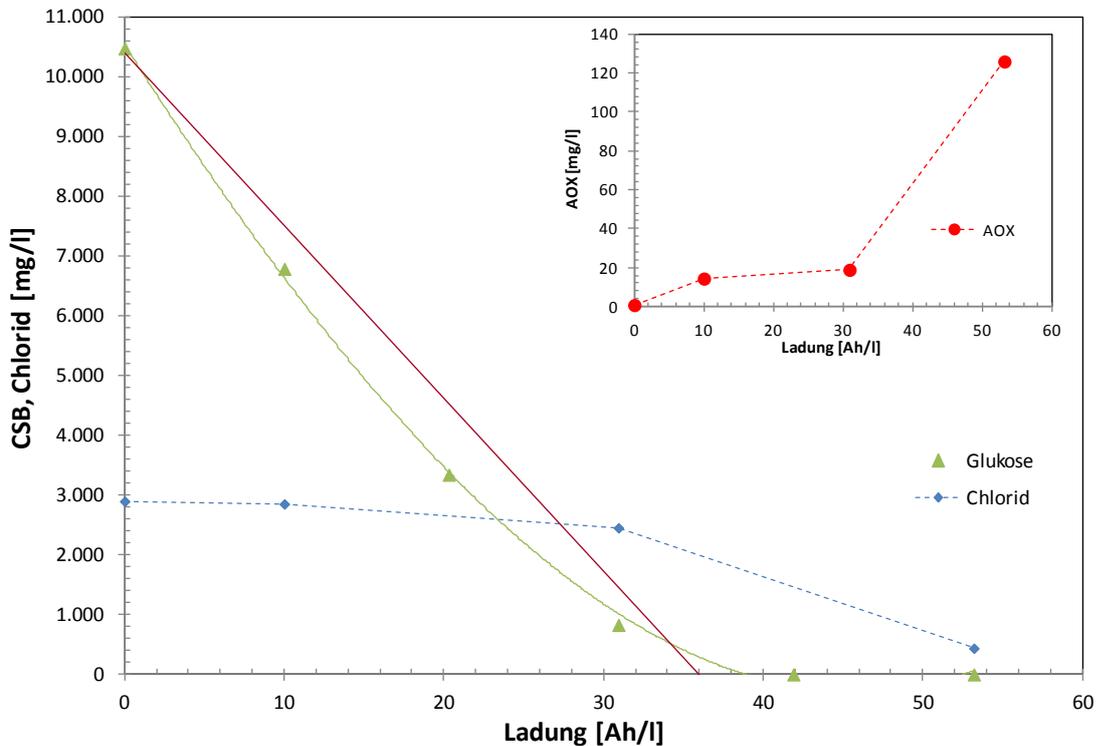


Abbildung 6-32: Bildung von halogenierten organischen Verbindungen, Versuch: AOX02_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/NaCl, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $c_{0,Cl^-} = 3000$ [mg/l], $V = 1$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Versuche bei niedrigem pH-Wert (pH=3) und neutralem pH-Wert (pH=8,5) zu Beginn der Elektrolyse zeigten keinen Einfluss auf die AOX-Bildung. Eine Verringerung von halogenierten organischen Substanzen konnte durch die Anwesenheit von Ammonium in der Wassermatrix erreicht werden (vgl. Kapitel 6.3.3). Die vorhandenen NH_4^+ -Ionen verbrauchten das elektrochemisch generierte freie Chlor und verringerten somit die Entstehung von AOX im Abwasser. Im Inset von Abbildung 6-33 sind die Verläufe von AOX und NH_4 -N abgebildet. Eine wesentliche Verringerung der AOX-Konzentration bei gleichzeitiger Abnahme der NH_4 -N-Konzentration konnte gemessen werden. Während der Elektrolyse stieg der AOX-Wert nicht über 14 [mg/l] und war am Ende der Oxidation bei etwa 3,5 [mg/l]. Durch Zugabe von Ammonium konnte die AOX-Konzentration um den Faktor 35 verringert werden.

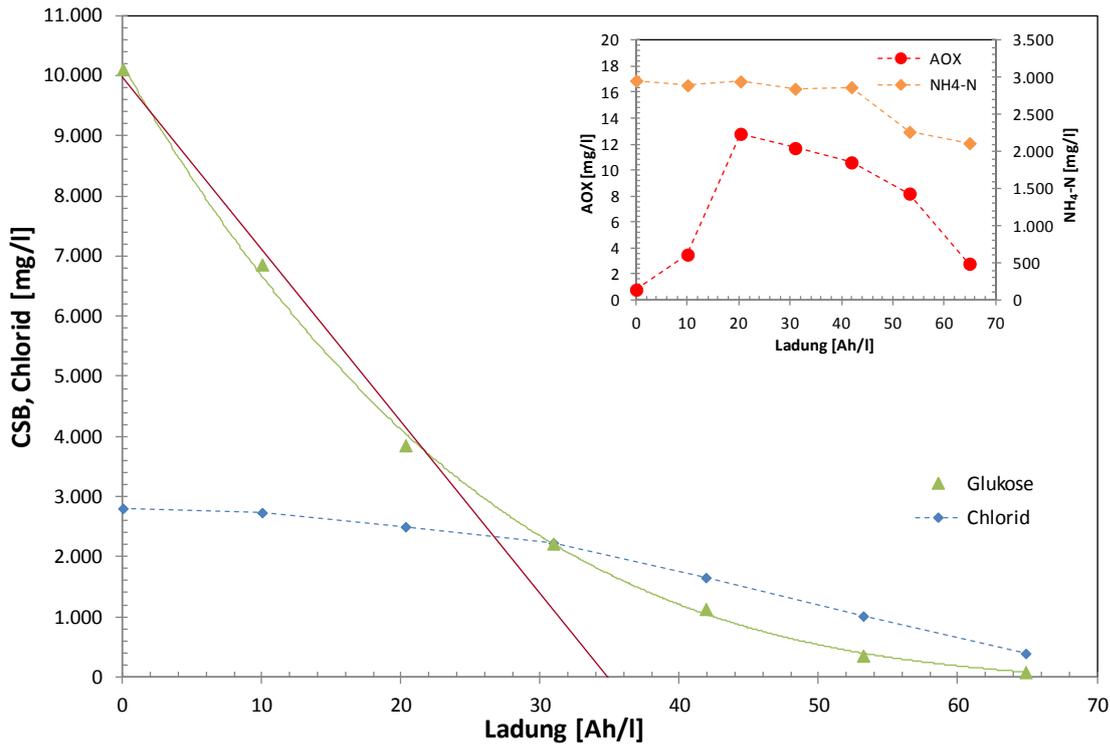


Abbildung 6-33: Bildung von halogenierten organischen Verbindungen und Reaktion mit Ammonium, Versuch: AOX02_V08, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/NaCl/(NH₄)₂SO₄, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 10000 [mg/l], c_{0,Cl⁻} = 3000 [mg/l], c_{0,NH₄-N} = 3000 [mg/l], V = 1 [l], i = 500 [A/m²], \dot{V} = 80 [l/h], A = 0,02 [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Halogenierte organische Substanzen sind problematisch in der Abwasserbehandlung. Speziell durch die Generierung von freiem Chlor aus Chloridionen kann eine Entstehung von AOX in einem Elektrolyseverfahren nicht verhindert werden. Eine Verminderung der AOX-Konzentration konnte durch die Verringerung von freiem Chlor im elektrochemischen Prozess erreicht werden. Dies wurde durch den Betrieb im stromtransportgetriebenen Bereich bei hohen CSB-Werten oder durch Zugabe von Ammonium als Verbraucher für freies Chlor erreicht. Diese Methoden sind abhängig von der Wassermatrix und den einzuhaltenden Grenzwerten für organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe und müssen für jeden Anwendungsfall einzeln betrachtet werden.

6.4.2 Kalkablagerungen an den Elektroden

Bei der Elektrolyse von harten Wässern können an den Kathoden starke Kalkablagerungen auftreten. Diese Verkalkung ist auf eine Verschiebung des Carbonatgleichgewichtes (vgl. Abbildung 6-26) zurückzuführen, welches eine Fällung von Calciumcarbonat zur Folge hat. Aufgrund der lokalen Erhöhung des pH-Wertes durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nach Formel 6-30 kommt es zu einer Verschiebung des Carbonatgleichgewichtes in der Nähe der Kathodenoberfläche in Richtung der CO_3^{2-} -Ionen. Dies hat zur Folge, dass unlösliches Calciumcarbonat nach Formel 6-31 gebildet werden kann [77]. Zusätzlich sind an den Elektrodenoberflächen abhängig von der Stromdichte höhere Temperaturen als in der Bulkphase des Elektrolyten zu erwarten. Diese Temperaturerhöhung verringert die Löslichkeit von Carbonaten und verstärkt die Kalkablagerungen an den Elektroden.



Abbildung 6-34 zeigt den Verlauf der Calcium- und Magnesiumionen im Elektrolyten bei einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$. Es wurde eine deutliche Verringerung der Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen während der Elektrolysedauer verzeichnet, welche in Form von Calcium- oder Magnesiumcarbonat als Feststoff ausfielen.

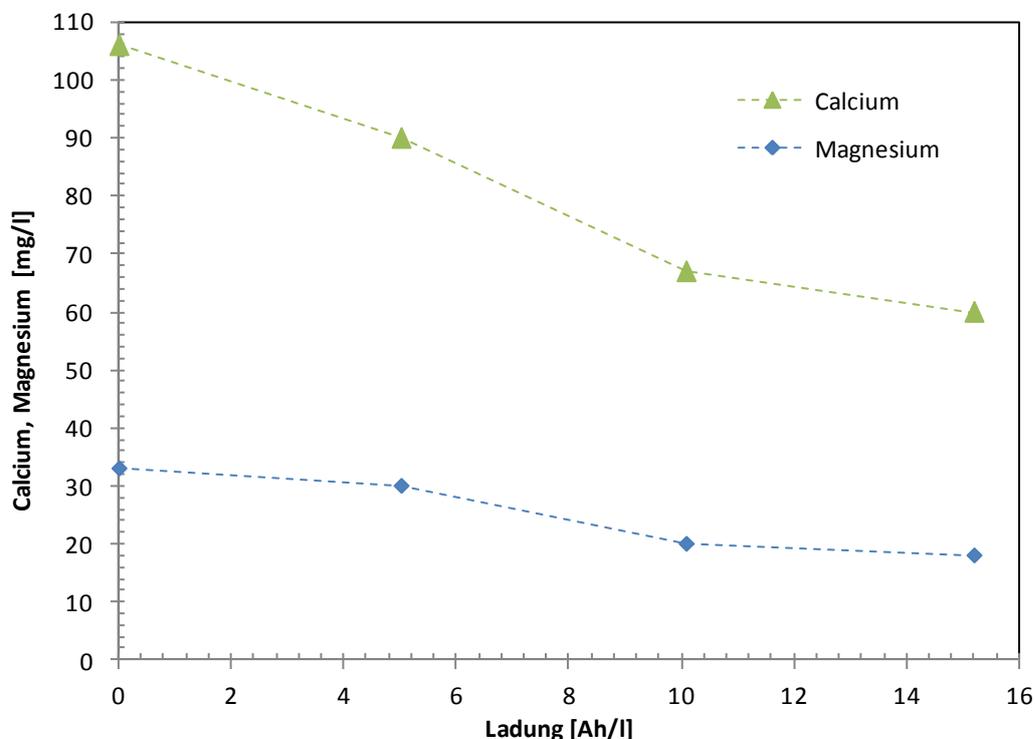


Abbildung 6-34: Verlauf Calcium, Magnesium, Versuch: Ca_V03; Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose/ Na_2SO_4 /Trinkwasser, Anode: IrO_2 , Kathode: BDD - Platte, $\text{CSB}_0 = 2700 \text{ [mg/l]}$, $V = 4 \text{ [l]}$, $i = 500 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $\dot{V} = 80 \text{ [l/h]}$, $A = 0,02 \text{ [m}^2\text{]}$

Das Calciumcarbonat bildete an der Oberfläche der Kathode eine geschlossene Schicht, welche mit fortschreitender Elektrolysedauer weiter anwuchs (vgl. Abbildung 6-35). An der Anode wurden keine Ablagerungen festgestellt.

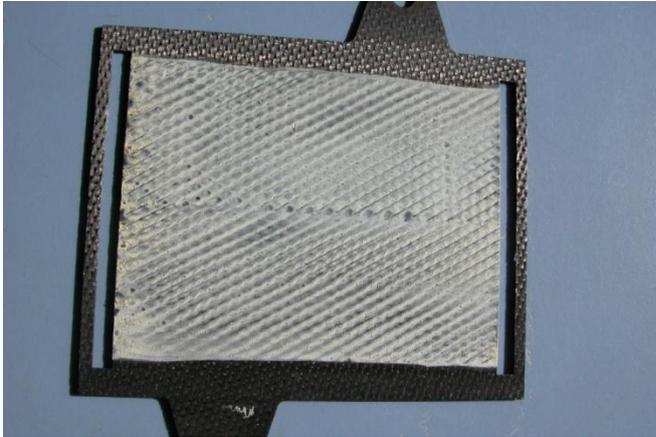


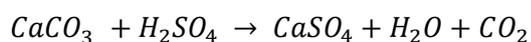
Abbildung 6-35: Kalkablagerung an der Kathodenoberfläche

Die elektrochemische Behandlung von harten Abwässern kann bei einem kontinuierlichen Betrieb zu Problemen führen. Durch die Ablagerungen an der Kathode wächst der Widerstand in der Elektrolysezelle, was einen erhöhten Energieverbrauch zu Folge hat. Die Kalkschichten können zu einer kompletten Verblockung des Elektrodenspaltes zwischen Anode und Kathode führen. Dies kann zu Beschädigungen und Kurzschlussströmen innerhalb der Zelle führen.

Zur Entfernung von Kalkablagerungen an der Elektrodenoberfläche sind folgende Methoden möglich:

- Regelmäßige Reinigungsintervalle mit saurer Spüllösung
- Umpolen der Elektroden um entstandene Kalkschichten durch anodische/kathodische Polarisation zu entfernen
- Enthärtung des Wassers vor der Elektrolyse mittels Ionentauscher

Je nach Wasserhärte und Anwendungsfall sind unterschiedliche Verfahren zu empfehlen. Zur Entfernung der Kalkablagerungen wurde in dieser Arbeit 1 [Gew%] Schwefelsäure verwendet. Die Säure in der Spüllösung reagierte mit Calciumcarbonat zu Calciumsulfat und Kohlendioxid nach Formel 6-32. Bei niedrigem pH-Wert liegt das Carbonatgleichgewicht auf der Seite des Kohlendioxides, und dieses entweicht gasförmig aus der Lösung (vgl. Abbildung 6-26).



6-32

Prinzipiell können auch andere Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Essigsäure) abhängig von Reinigungsintervall und Materialenauswahl verwendet werden. Bei Versuchen mit regelmäßigem Umpolen der Elektroden konnte eine Kalkablagerung an der Kathodenoberfläche bei der Elektrolyse mit harten Wassern vermieden werden. Als nachteilig sind die zusätzlichen Elektrodenkosten zu nennen, da alle Elektroden unter anodischen Bedingungen beständig sein müssen und keine günstigen Edelstahlkathoden eingesetzt werden können. Abhängig vom Härtegrad des Wassers ist mit Umpolintervallen von 5 bis 30 Minuten zu rechnen [77].

6.4.3 Schaumbildung

Wenn in Abwässern neben den organischen und anorganischen Inhaltstoffen zusätzlich Tenside vorkommen, ist mit einer Schaumbildung in der Elektrolysezelle und im Vorlagebehälter zu rechnen (Abbildung 6-36). Durch die Gasentwicklung (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid) und den Energieeintrag kann es zur Entstehung von Schaum in der Elektrolyse kommen. Mit fortschreitender Oxidation werden diese Tenside abgebaut, oft ist die Schaumbildung zu Beginn stark genug, um den Elektrolyseprozess empfindlich zu stören.



Abbildung 6-36: Schaumbildung bei der Elektrolyse

Durch Zugabe von Entschäumern wie Silikonölen kann die Schaumbildung durch Veränderung der Oberflächenspannung eingedämmt werden. Für einen dauerhaften Betrieb im Pilotmaßstab sind Silikonöle keine wirtschaftliche Lösung. Etwaige Schaumbildung während der Elektrolyse muss durch die richtige Dimensionierung von Behältern und Leitungen berücksichtigt und durch Installation von Düsen oder anderen Einbauten verringert werden.

6.5 Technologie- und Prozessvalidierung

Reale Abwässer verhalten sich bei der Behandlung mit Advanced Oxidation Processes häufig anders als synthetisch hergestellte Lösungen. Oftmals liegt eine Vielzahl von unterschiedlichen organischen und anorganischen Inhaltstoffen im Abwasser vor, welche das gewählte Oxidationsverfahren beeinflussen können. Dadurch sind erhöhte Mengen an Oxidationsmitteln, Entstehung von problematischen Abgasen, Feststoffbildung, Schaumbildung oder andere physikalische und chemische Nebeneffekte während der Behandlung möglich. Diese Effekte müssen durch geeignete Prozessführung und Kombination mit anderen Behandlungsverfahren kontrolliert werden, um die jeweiligen Grenzwerte für die Abwässer erreichen zu können.

6.5.1 Abwasser aus der pharmazeutischen Industrie; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan

Das mit 1,4-Dioxan belastete Abwasser aus einem pharmazeutischen Produktionsbetrieb wurde durch indirekte Einleitung in die Kanalisation entsorgt, welches bei regelmäßigen Reinigungssequenzen in den Produktionsanlagen entstand. Es enthielt neben den organischen Inhaltstoffen Aceton, 1,4-Dioxan, Ethanol und Tetrahydrofuran auch einen hohen Anteil an Chloridionen. Ziel war, mittels elektrochemischer Oxidation die 1,4-Dioxanfracht um mindestens 90 [%] zu reduzieren, damit die zentrale Abwasserreinigungsanlage das anfallende Abwasser verarbeiten konnte. In Tabelle 6-12 sind die Charakteristika des Abwasser aufgelistet. Aufgrund der hohen Salzfracht (hohe elektrische Leitfähigkeit) und der carbonatfreien Wassermatrix (Vermeidung von Kalkablagerungen) war das Wasser für eine elektrochemische Behandlung gut geeignet.

Tabelle 6-12: Abwassercharakteristik Realabwasser, pharmazeutische Industrie (1,4-Dioxan)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> 1,4-Dioxan: 13500 [mg/l] Aceton: 3000 [mg/l] Ethanol: 150 [mg/l] Tetrahydrofuran: 50 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Chlorid: 6000 [mg/l]
Parameter	pH = 6,6 elektrische Leitfähigkeit = 15 [mS/cm] Farbe: klar, leicht milchig
Behandlungsziel	90 [%] Reduktion von 1,4-Dioxan
Anmerkung	Abwasser aus einem Reinigungsprozess mit entionisiertem Wasser

Abbildung 6-37 zeigt den Abbauverlauf der organischen Hauptinhaltsstoffe 1,4-Dioxan und Aceton während der elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden. Der Verlauf der leichtflüchtigen Substanzen wurde mittels Gaschromatographie detektiert. Der chemische Sauerstoffbedarf und die Chloridkonzentration wurden zu Beginn und am Ende der Behandlung vermessen. Nach einem Ladungseintrag von etwa 20 [Ah/l] konnten ungefähr 90 [%] 1,4-Dioxan und etwa 50 [%] Aceton oxidiert werden. Der CSB-Wert verringerte sich von etwa 33200 [mg/l] auf 23403 [mg/l] und die Chloridkonzentration änderte sich von 6150 [mg/l] auf 5500 [mg/l].

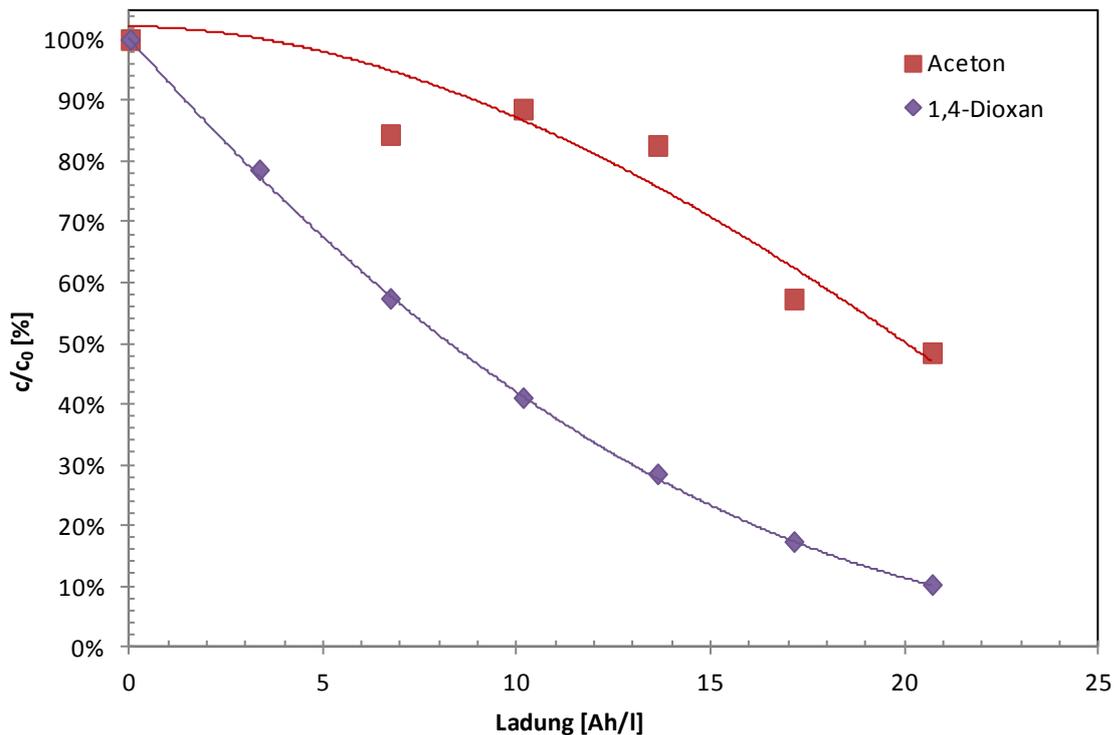


Abbildung 6-37: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: 1,4-Dioxan, Versuch: Grünlab1_V21, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $c_{0,1,4\text{-Dioxan}} = 13500$ [mg/l], $c_{0,\text{Aceton}} = 3000$ [mg/l], $V = 0,75$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,01$ [m²]

Aufgrund der hohen Chloridkonzentration im Abwasser war mit einer Reaktion von Chlorid zu freiem Chlor zu rechnen. Zur Vermeidung von Chlorgas wurde der pH-Wert mit Natronlauge im neutralen Bereich gehalten (vgl. Abbildung 6-24). Andernfalls hätten entsprechende Vorkehrungen getroffen werden müssen, um entstehendes Chlorgas aus dem Abgasstrom zu entfernen.

6.5.2 Abwasser von einem Produktionsbetrieb; Zielsubstanz: Phenol

In einem Produktionsprozess entstand phenolhaltige Abluft, welche in einem Kreislaufprozess gekühlt wurde. Dieses Kühlwasser wies eine hohe Phenolkonzentration, resultierend aus der Absorption der phenolhaltigen Abluft, auf. Neben Phenolen bestand die organische Fracht des Abwassers hauptsächlich aus Essigsäure. Das Abwasser wurde elektrochemisch behandelt mit dem Ziel einen vorgeschriebenen Grenzwert von 10 [mg/l] Phenolindex erreichen zu können. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit und der hohen organischen Frachten wurde eine hohe Grenzstromdichte abgeleitet. Infolgedessen wurde das Abwasser mit einer Stromdichte von 1000 [A/m²] elektrolysiert. Tabelle 6-13 beschreibt die Abwasserzusammensetzung und die Ziele des Verfahrens.

Tabelle 6-13: Abwassercharakteristik Realabwasser, Produktionsbetrieb (Phenol)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> Phenol: 1300 [mg/l] CSB: 58000 [mg/l]
Parameter	pH = 6 elektrische Leitfähigkeit = 55 [mS/cm] Farbe: braun
Behandlungsziel	Entfernung von Phenol, gemessen als Phenolindex bis zu einem Grenzwert von 10 [mg/l]
Anmerkung	Abwasser aus einem Kreislaufprozess eines Kühlers für phenolhaltige Abgase

Die Oxidationsverläufe von CSB und Phenolindex sind in Abbildung 6-39 dargestellt. Trotz des hohen CSB-Wertes konnte eine Phenolkonzentration nach einem Ladungseintrag von etwa 100 [Ah/l] von unter 10 [mg/l] erreicht werden. Es wird vermutet, dass es sich nicht um eine totale Mineralisation zu CO₂ handelt, sondern Zwischenprodukte wie Brenzkatechin oder Benzoquinon entstehen. Diese weisen keine oder nur geringe Gefahrenklassen auf und können einer weiterführenden Behandlung zugeführt werden. In Abbildung 6-38 sind Proben der elektrochemischen Behandlung dargestellt. Der Oxidationsfortschritt kann anhand der Farbe der Proben qualitativ beurteilt werden.

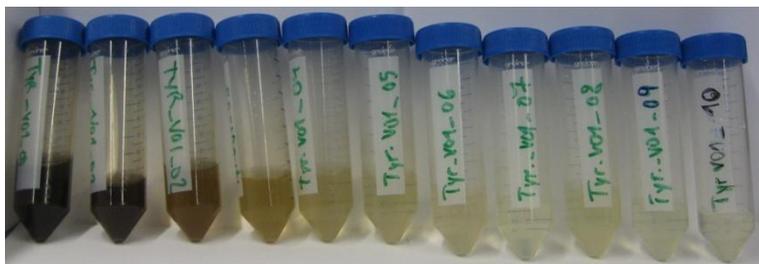


Abbildung 6-38: Elektrochemische Behandlung von phenolhaltigem Abwasser

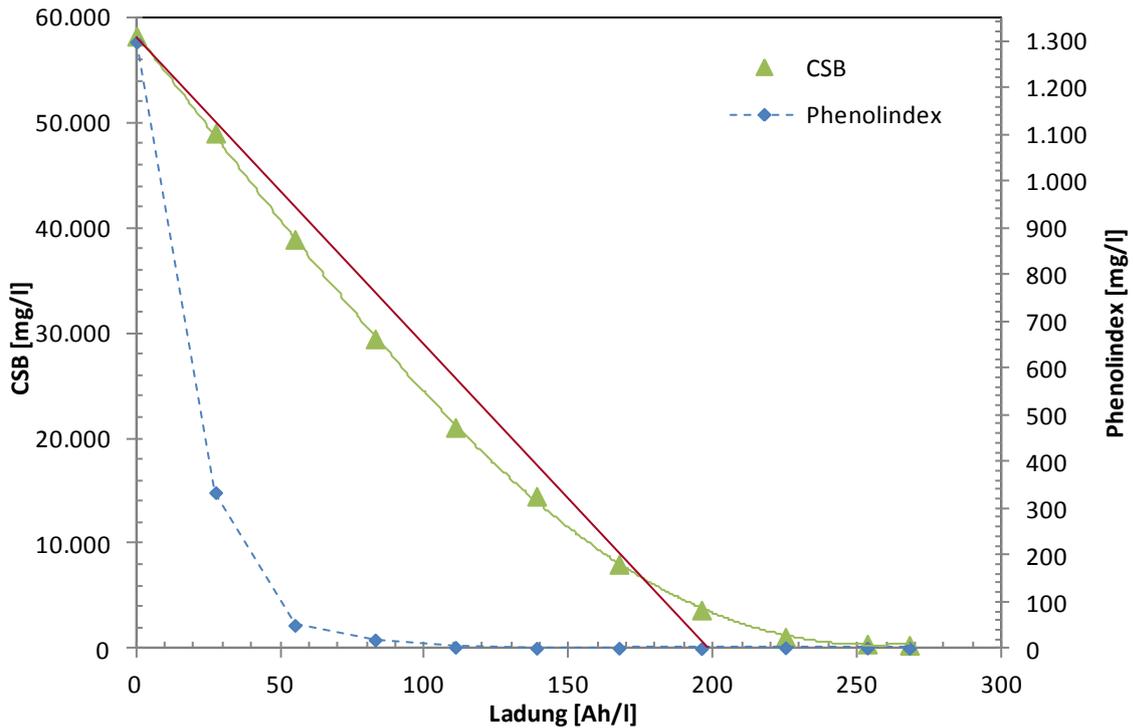


Abbildung 6-39: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: Phenol, Versuch: Tyr_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 58000$ [mg/l], $Phenolindex_0 = 1300$ [mg/l], $V = 5,5$ [V], $i = 1000$ [A/m²], $\dot{V} = 500$ [l/h], $A = 0,075$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Bei der elektrochemischen Oxidation von phenolhaltigem Abwasser konnte der vorgeschriebene Grenzwert erreicht werden. Begründet durch die hohe organische Fracht von mehreren Gramm pro Liter CSB war eine hohe Energiemenge notwendig, da das Phenol nicht-selektiv entfernt werden konnte. Für den Abbau von etwa 1300 [mg/l] Phenol mussten insgesamt fast 37000 [mg/l] CSB bei einem Energieeintrag von 110 [Ah/l] bewältigt werden.

6.5.3 Abwasser aus der Textilindustrie; Ziel: Entfärbung

Abwässer aus der Textilindustrie sind oftmals nach dem Färbeprozess mit Farbstoffen belastet, welche mit konventionellen Abwasserbehandlungsverfahren nicht ausreichend entfernt werden können. In der Literatur nach ZHU ET AL [78], RODRIGUEZ DE LEÓN ET AL [79] und BUTRÓN ET AL [80] werden Versuche mit BDD-Elektroden zur elektrochemischen Entfärbung von Textilabwässern beschrieben. Diese Ergebnisse bestätigen, dass eine Entfärbung und Oxidation von Farbstoffen im Abwasser mit BDD-Elektroden erzielt werden kann.

Das zu behandelnde Abwasser hatte eine dunkelblaue bis schwarze Farbe und wies eine sehr hohe Sulfatkonzentration auf. Bedingt durch die hohe Ionendichte war im Abwasser eine elektrische Leitfähigkeit von 46 [mS/cm] messbar (vgl. Tabelle 6-14).

Tabelle 6-14: Abwassercharakteristik Realabwasser, Textilindustrie (Entfärbung)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 800 [mg/l] TOC: 250 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Chlorid: 390 [mg/l] Sulfat: 29500 [mg/l]
Parameter	pH = 10 elektrische Leitfähigkeit = 46 [mS/cm] Farbe: dunkelblau
Behandlungsziel	Entfärbung des Abwassers
Anmerkung	Abwasser aus der Textilindustrie

Neben dem Verlauf von CSB und TOC wurde die Extinktion des Abwassers während der Elektrolyse bestimmt. Dies erfolgte über die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei den Wellenlängen 436 [nm] (Gelbbereich), 525 [nm] (Rotbereich) und 620 [nm] (Blaubereich). Nach einem Ladungseintrag von 5 [Ah/l] konnte sowohl eine Abnahme der Parameter CSB und TOC als auch eine deutliche Verringerung des SAK-Wertes bei allen drei Wellenlänge gemessen werden. In Abbildung 6-40 sind Proben der einzelnen Messpunkte abgebildet. Die hellgelbe Farbe der ersten Probe deckt sich mit dem erhöhten Messwert des SAK 436 [nm] im Inset von Abbildung 6-41.



Abbildung 6-40: Entfärbung mittels elektrochemischer Behandlung

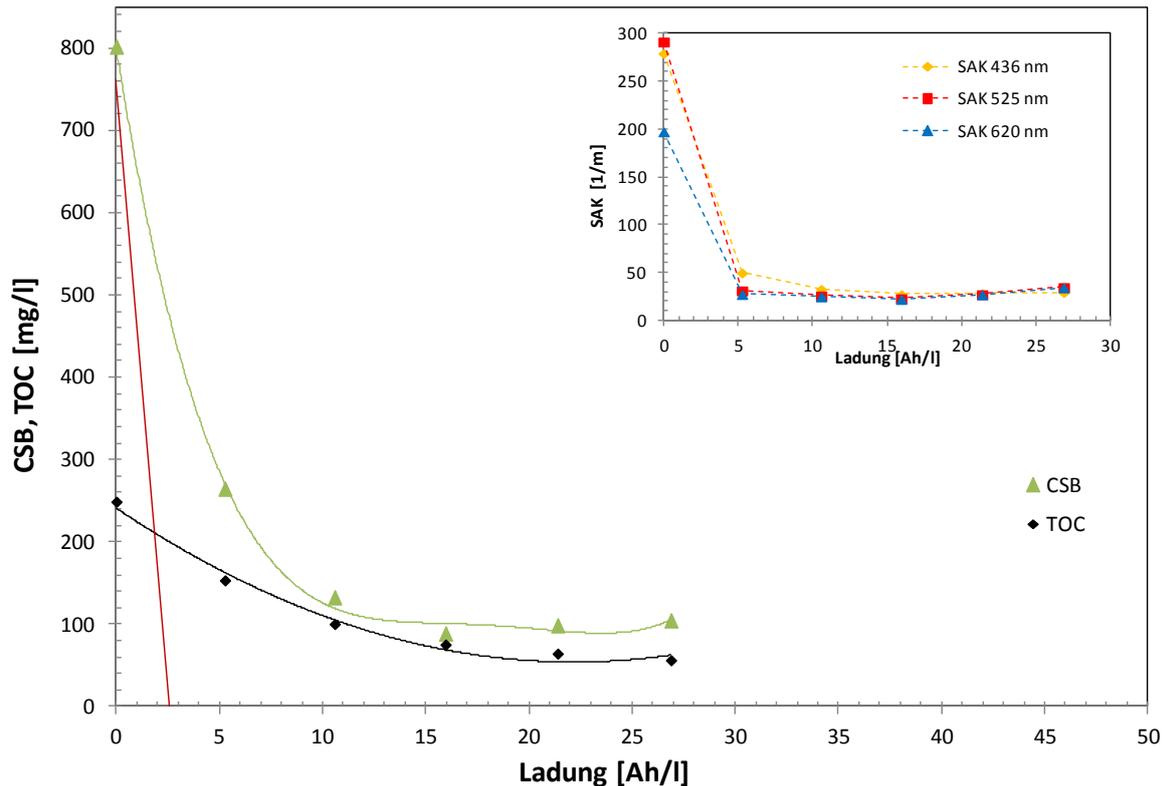


Abbildung 6-41: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Ziel: Entfärbung, Versuch: Dyeox01_AS_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Gitter, Kathode: 2 x CFC, $CSB_0 = 800$ [mg/l], $TOC_0 = 250$ [mg/l], $V = 0,95$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Eine deutliche Entfärbung des Textilabwassers konnte schon bei einem Ladungseintrag von 5 [Ah/l] erreicht werden. Ab einem Ladungseintrag von 10 [Ah/l] waren nur mehr geringe Veränderungen von CSB, TOC und des SAK-Wertes messbar. Nach visueller Begutachtung wies das Abwasser nach der elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden keine Färbung oder Trübung mehr auf.

6.5.4 Abwasser aus der chemischen Industrie; Ziel: CSB-Reduktion

In einem Chemiebetrieb entstand in der Produktion ein mit organischen Komponenten belastetes Abwasser, welches in einer biologischen Kläranlage gereinigt wurde. Aufgrund der biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffe, konnte nur ein Teil der organischen Fracht (etwa 40 Prozent) biologisch abgebaut werden. Ziel der elektrochemischen Behandlung war es, persistente Substanzen ganz oder teilweise oxidierend zu entgiften, um das biologische Abbauverhalten des Abwassers zu verbessern. In Tabelle 6-15 ist die Abwasserspezifikation aufgelistet.

Tabelle 6-15: Abwassercharakteristik Realabwasser, chemische Industrie (CSB)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 10400 [mg/l] TOC: 2800 [mg/l]
Parameter	pH = 12,6 elektrische Leitfähigkeit = 26 [mS/cm] Farbe: orange
Behandlungsziel	CSB –Reduktion, Verbesserung des biologischen Abbauverhaltens
Anmerkung	Abwasser aus der chemischen Industrie

Das vorliegende Abwasser wurde bei einer Stromdichte von 1000 [A/m²] elektrochemisch behandelt mit dem Ziel eine CSB-Fracht von etwa 1000 [mg/l] zu erreichen. Aufgrund von Schaumbildung wurden insgesamt 2 [g] Antischaumemulsion dosiert, um ein Aufschäumen während der Elektrolyse zu unterbinden. Dieses elektrolysierte Abwasser wurde anschließend einem biologischen Reinigungsschritt unterzogen, um eine Änderung des biologischen Abbauverhaltens im Vergleich zum Rohabwasser beurteilen zu können. Sowohl CSB- als auch TOC-Änderung wiesen einen linearen Verlauf auf (vgl. Abbildung 6-43). Nach einem Ladungseintrag von 32 [Ah/l] wurde ein CSB-Frachtreduktion von 90 [%] erreicht. Während des Oxidationsverfahrens konnte eine Farbänderung des Abwassers von orange zu transparent erzielt werden (vgl. Abbildung 6-42).

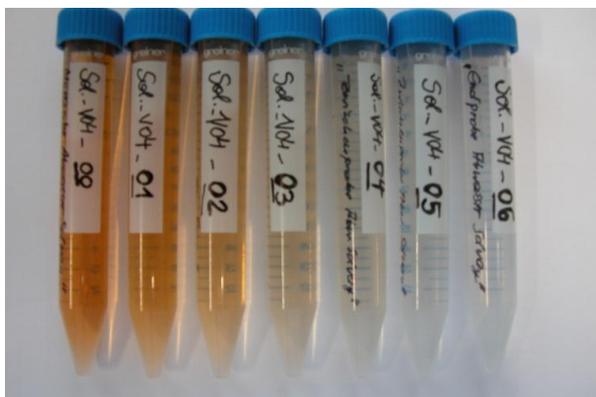


Abbildung 6-42: Elektrochemische Behandlung von Abwasser aus der chemischen Industrie

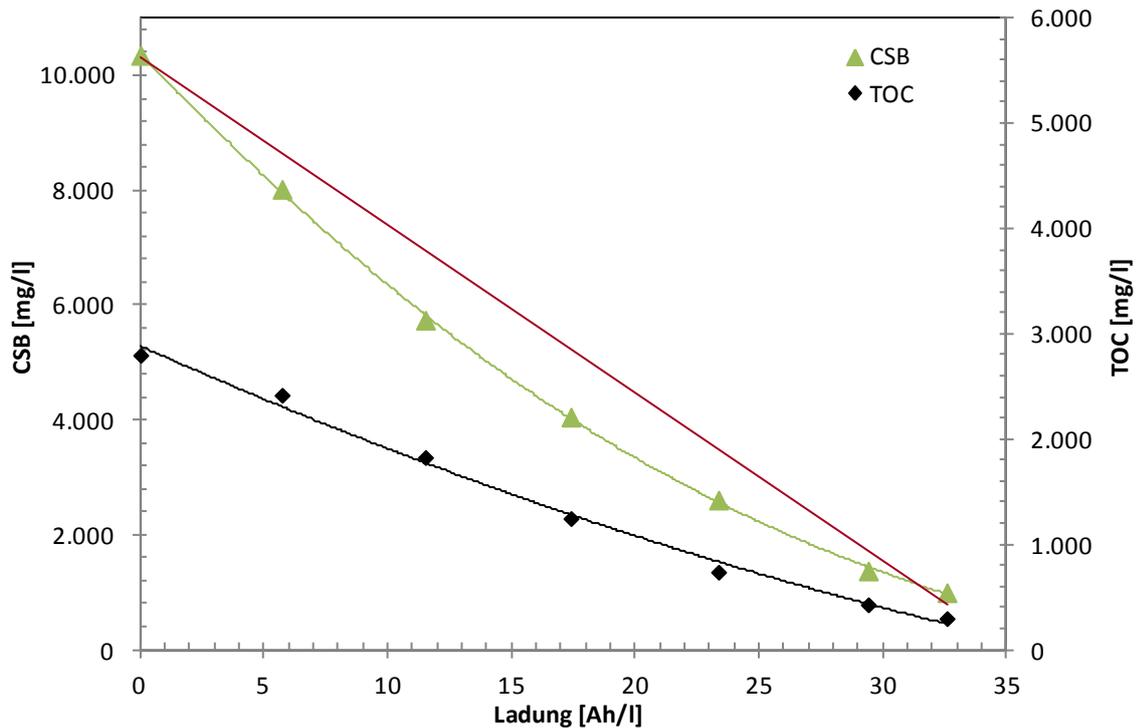


Abbildung 6-43: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Ziel: CSB-Reduktion, Versuch: Sol._V04, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 10400$ [mg/l], $TOC_0 = 2800$ [mg/l], $V = 3,5$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Mit einer elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden konnte die CSB-Fracht im Bereich des theoretischen Abbauverhaltens bei hohen Stromnutzungsgraden reduziert werden. Anhand der Abnahme des TOC-Wertes kann von einer Mineralisation zu CO₂ ausgegangen werden. Anschließende Untersuchungen zum biologischen Abbauverhalten zeigten, dass durch die anodische Entgiftung die biologische Degradation von 40 [%] auf 66 [%] verbessert werden konnte. Eine selektive Oxidation der biologisch persistenten Inhaltstoffe war nicht gegeben.

6.5.5 Abwasser aus der Papierindustrie; Zielsubstanz: Bisphenol S/Bisphenol A

In einem papiererzeugenden Betrieb fiel bei einem Herstellungsverfahren Abwasser an, welches mit Bisphenol S und Bisphenol A belastet war. Ziel einer elektrochemischen Oxidation war die Entgiftung dieser Substanzen im Abwasser. Neben gelösten organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen waren in der Wassermatrix des Rohabwassers auch Feststoffe vorhanden. Diese Feststoffe wurden in einem Filtrationsprozess abgetrennt und das Filtrat für die elektrochemische Behandlung verwendet. Die Abwassercharakteristik ist in Tabelle 6-16 aufgelistet.

Tabelle 6-16: Abwassercharakteristik Realabwasser, Papierindustrie (Bisphenol S/Bisphenol A)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 5000 [mg/l] DOC: 1050 [mg/l] Bisphenol S: 990 [mg/l] Bisphenol A: 230 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Chlorid: 1190 [mg/l]
Parameter	pH = 7,3 elektrische Leitfähigkeit = 5,3 [mS/cm] Farbe: hellgrau, trüb
Behandlungsziel	Abbau von Bisphenol S und Bisphenol A
Anmerkung	Abwasser aus der Papierindustrie

Nach der Probenahme wurden sämtliche Proben mit einem 0,45 [µm] Spritzenfilter filtriert, um noch etwaige ungelöste Feststoffe zu entfernen. Deswegen wurde anstatt des TOC-Wertes (total organic carbon) der DOC-Wert (dissolved organic carbon) bestimmt. Die Bisphenol S und Bisphenol A Konzentration wurde mittels HPLC-Analytik detektiert. Trotz der Filtrationsvorbehandlung setzen sich während der Elektrolyse Feststoffe an den Behälterwänden und innerhalb der Zelle ab. Zusätzlich mussten 0,25 [g/l] Antischaumemulsion zu Beginn der Behandlung dosiert werden, um Schaumbildung zu unterdrücken. In Abbildung 6-44 sind die Verläufe von CSB, DOC, Bisphenol S und Bisphenol A während der Elektrolyse dargestellt. Ab einem Ladungseintrag von 20 [Ah/l] verlangsamte sich die Degradation des CSB-Wertes deutlich und stagnierte auf einem Niveau von etwa 800 [mg/l]. Es wurde vermutet, dass dieser nichtabbaubare CSB auf ungelöste Feststoffe oder Kolloide zurückzuführen ist. Eine komplette Degradation von Bisphenol S und Bisphenol A konnte nach einem Ladungseintrag von 15 [Ah/l] erreicht werden.

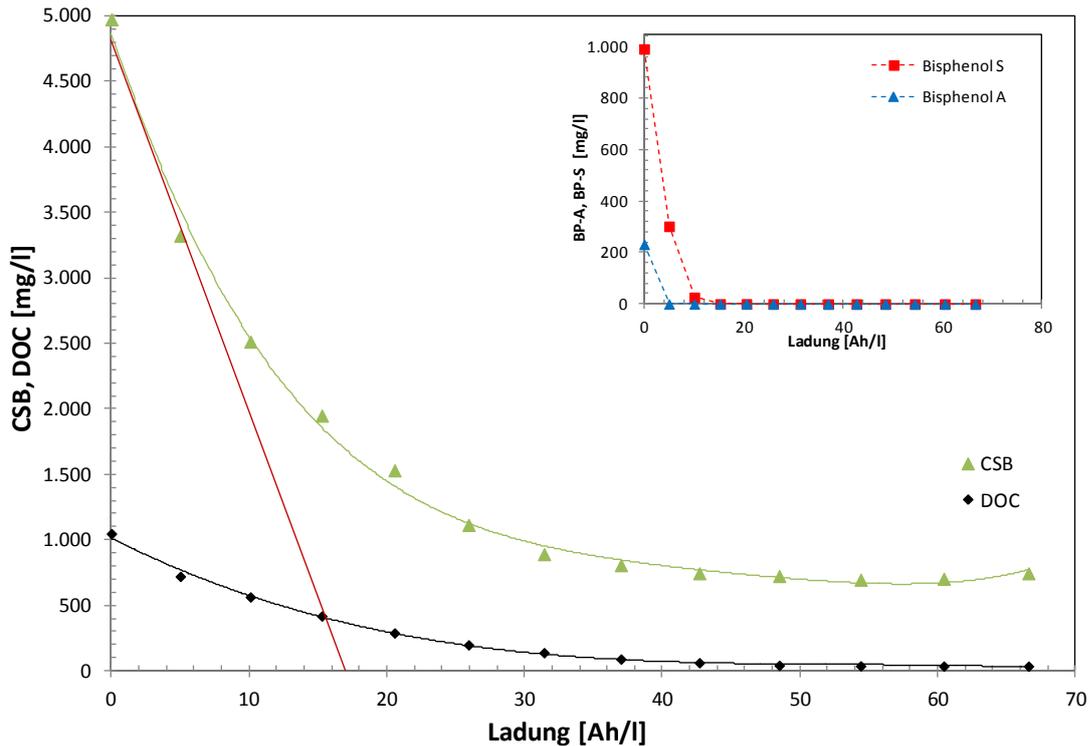


Abbildung 6-44: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: Bisphenol S/Bisphenol A, Versuch: KoeLab_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $DOC_0 = 1050$ [mg/l], $V = 1$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Durch die elektrochemische Behandlung konnten die Zielsubstanzen Bisphenol S und Bisphenol A aus dem Abwasser entfernt werden. Durch die Änderung des pH-Wertes von neutral in den sauren Bereich wurde vermutet, dass anorganische Inhaltsstoffe als Feststoff ausgefallen waren. Ablagerungen wurden an Behälter, Elektroden und Zelle beobachtet. Für einen kontinuierlichen elektrochemischen Betrieb muss sichergestellt sein, dass keine Feststoffe die Elektrolysezelle verblocken können. Geeignete Vorbehandlungen und Reinigungsprozesse müssen für die Behandlung dieses speziellen Abwassers entwickelt werden, um eine elektrochemische Oxidation der Inhaltsstoffe zu ermöglichen.

6.5.6 Abwasser aus der chemischen Industrie; Zielsubstanz: AOX

Ein Abwasserstrom aus einem Herstellungsprozess eines Chemiekonzernes war neben verschiedenen organischen Komponenten mit einer hohen Konzentration von chlorierten organischen Substanzen, gemessen als AOX, belastet. Nach einer elektrochemischen Behandlung sollte die AOX-Konzentration auf einen Wert unter 80 [mg/l] sinken, um das Abwasser einem weiteren Behandlungsschritt zuführen zu können. Das Abwasser war gekennzeichnet durch eine relativ hohe CSB-Fracht bei einem AOX-Wert von über 1000 [mg/l] (vgl. Tabelle 6-17).

Tabelle 6-17: Abwassercharakteristik Realabwasser, chemische Industrie (AOX)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 22000 [mg/l] TOC: 7900 [mg/l] AOX: 1050 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Chlorid: 440 [mg/l]
Parameter	pH = 1,8 elektrische Leitfähigkeit = 3,9 [mS/cm] Farbe: transparent, klar
Behandlungsziel	Abbau von AOX
Anmerkung	Abwasser aus der chemischen Industrie

Die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers stieg nach einem Ladungseintrag von 16 [Ah/l] von 3,9 [mS/cm] auf einen durchschnittlichen Wert von 24 [mS/cm] an. Diese Steigerung ist auf die Spaltung der chlorierten organischen Substanzen zurückzuführen. Im Inset von Abbildung 6-45 ist der Verlauf der Chloridkonzentration dargestellt. Die Messpunkte zeigen, dass nach Elektrolysebeginn ein starker Anstieg von Chloridionen, welche aus der Oxidationsreaktion mit den chlorierten organischen Komponenten entstanden waren, gemessen werden konnte. Erst nach der Degradation von einem Großteil der organischen Fracht nahm die Chloridkonzentration wieder ab, indem die Chloridionen zu freiem Chlor oxidiert wurden. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes von unter zwei musste mit einer Chlorgasentwicklung gerechnet werden. Neben der Abnahme von CSB und TOC konnte der AOX-Wert nach einem Ladungseintrag von 80 [Ah/l] auf den geforderten Wert von 80 [mg/l] reduziert werden.

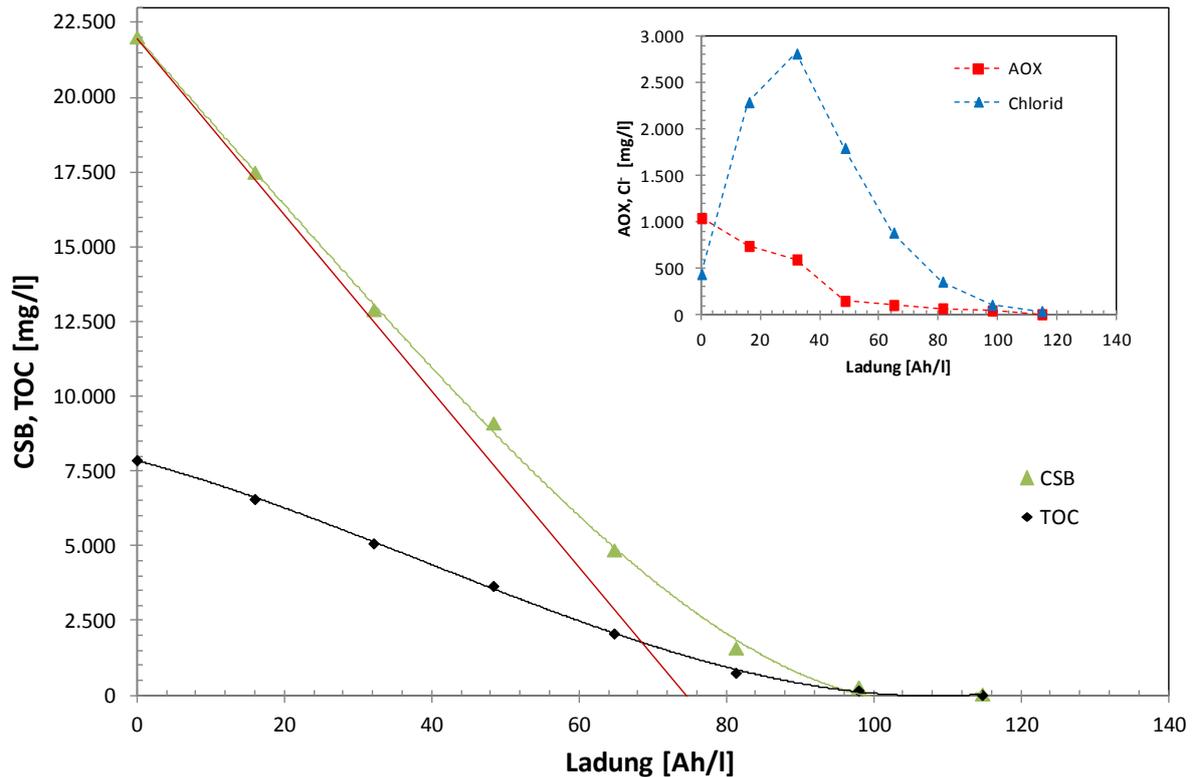


Abbildung 6-45: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: AOX, Versuch: WA-AOX01_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 22000$ [mg/l], $TOC_0 = 7900$ [mg/l], $V = 1,25$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die AOX-Konzentration im Abwasser konnte durch die elektrochemische Behandlung unter den geforderten Grenzwert von 80 [mg/l] gebracht werden. Die Selektivität des AOX-Abbaues war im Vergleich zur CSB- und TOC-Reduktion nicht gegeben. Eine Degradation von 93,7 [%] AOX (entspricht dem Unterschreiten des Grenzwertes von 80 [mg/l] bei einem Ladungseintrag von 80 [Ah/l]) wurde erst bei einer Abnahme von 92,8 [%] CSB und 91,3 [%] TOC erzielt. Dadurch war eine hohe Energiemenge von etwa 80 [Ah/l] notwendig, um das Behandlungsziel zu erreichen.

6.5.7 Sickerwasser von einer Restmülldeponie; Ziel: CSB-Reduktion

Bei einer Restmülldeponie entstand kontinuierlich Sickerwasser, welches mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Substanzen belastet war. In Abhängigkeit von der Müllzusammensetzung lagerte sich durch den Laugungsprozess des Sickerwassers im Deponiekörper eine Vielzahl von Schadstoffen im Abwasser an. Zusätzlich unterlag die Menge und Zusammensetzung starken Schwankungen aufgrund von Jahreszeit, Niederschlag, Alter des Deponiekörpers, Beschaffenheit der Abdichtung und der Müllzusammensetzung. Das Abwasser bestand zu einem Großteil aus schwer abbaubaren organischen Komponenten. Das geringe Verhältnis „biologischer Sauerstoffbedarf“ (BSB₅) zu „chemischer Sauerstoffbedarf“ (CSB) von etwa $BSB_5/CSB = 0,2$ bestätigte die geringe biologische Abbaubarkeit des Deponiesickerwassers. Die Versuchsergebnisse von ANGLADA ET AL [74,81], CABEZA ET AL [82] und FERNANDES ET AL [83] von biologisch vorbehandeltem Deponiesickerwasser mit BDD-Elektroden beschreiben eine Abnahme des CSB-Wertes und anderen anorganischen Inhaltsstoffen. Eine deutliche Reduktion der organischen Inhaltsstoffe konnte durch die elektrochemische Oxidation erreicht werden.

Die Abwasserzusammensetzung ist in Tabelle 6-18 zusammengefasst. Ziel der elektrochemischen Behandlung war es, die biologisch persistenten Inhaltsstoffe soweit zu oxidieren, dass das gereinigte Sickerwasser nach den Grenzwerten der geltenden Abwasseremissionsverordnung entsorgt werden kann [84].

Tabelle 6-18: Abwassercharakteristik Realabwasser, Deponiesickerwasser (CSB)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 5600 [mg/l] TOC: 2200 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Sulfat: 900 [mg/l] Chlorid: 1815 [mg/l] Nitrat: 210 [mg/l] Calcium: 230 [mg/l] Magnesium: 170 [mg/l]
Parameter	pH = 8,5 elektrische Leitfähigkeit = 11,4 [mS/cm] Farbe: dunkelbraun
Behandlungsziel	CSB-Reduktion
Anmerkung	Deponiesickerwasser einer Restmülldeponie

Abbildung 6-46 stellt den Verlauf von CSB und TOC dar, im Inset können die Veränderungen der anorganischen Komponenten verfolgt werden. Eine Degradation und Mineralisation von organischen Inhaltsstoffen konnte gemessen werden. Nach einem Ladungseintrag von etwa 30 [Ah/l] verringerte sich die Abnahme des CSB-Wertes deutlich. Während der gesamten Elektrolysedauer erreichte die Konzentration des „chemischen Sauerstoffbedarfes“ keinen

Wert unter 225 [mg/l]. Zusätzlich war ein großer Abstand zwischen dem theoretischen und gemessenen CSB-Verlauf zu beobachten. Diese Effekte sind auf den Anteil von Huminstoffen im Deponiesickerwasser zurückzuführen, welche nur mit einem hohen Energieaufwand oxidiert werden können (vgl Kapitel 6.2).

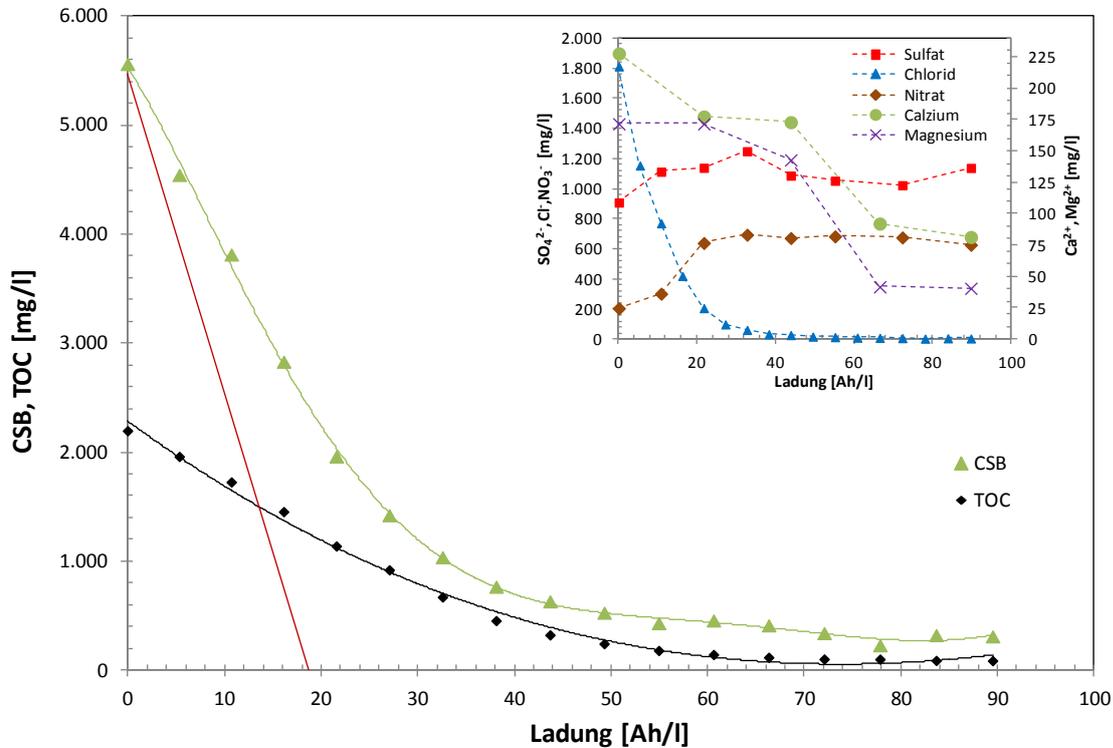


Abbildung 6-46: Elektrochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: CSB, Versuch: AWW_HB_V04, Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 5600$ [mg/l], $TOC_0 = 2200$ [mg/l], $V = 7$ [l], $i = 500$ [A/m²], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,075$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Der Probenverlauf und die Änderung der Farbzusammensetzung ist in Abbildung 6-47 zu sehen. Vor Beginn der Elektrolyse wurden insgesamt 1,6 Gramm Silikonöl zugegeben, da das Abwasser zur Schaumbildung neigte (vgl. Kapitel 6.4.3).



Abbildung 6-47: Elektrochemische Behandlung von Deponiesickerwasser

Die unterschiedlichen Verläufe der anorganischen Wasserinhaltsstoffe bestätigen die komplexen Oxidationsreaktionen während der Elektrolyse. Chloridionen wurden vollständig oxidiert, die Konzentration der Sulfationen blieb annähernd konstant und NO_3^- stieg nach einem Ladungseintrag von 20 [Ah/l] auf den dreifachen Ausgangswert an.

Dieser Anstieg der Nitratkonzentration kann nach den Formeln 6-28 und 6-29 mit der Reaktion von freiem Chlor und Ammonium erklärt werden. Nach vollständiger Oxidation des Chlorides war keine Veränderung von Nitrat mehr messbar. Calcium- und Magnesiumionen nahmen stetig während des Elektrolyseprozesses ab (vgl. Kapitel 6.4.2). Dadurch konnten Kalkablagerungen an den Elektroden entstehen. Die visuelle Kontrolle nach der Elektrolyse bestätigte, dass sich an der Kathodenoberfläche ein brauner Belag abgeschieden hatte (vgl. Abbildung 6-48).



Abbildung 6-48: Ablagerung an der Kathode nach der Elektrolyse (links: Anode, rechts: Kathode)

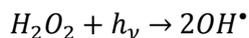
Die elektrochemische Behandlung von unbehandeltem Deponiesickerwasser zeigte, dass die organischen Wasserinhaltsstoffe deutlich reduziert werden konnten. Die komplexe Wassermatrix beeinflusste das Verfahren, indem anorganische Substanzen oxidiert oder gefällt wurden. Die Grenzwerte nach der gültigen Einleitverordnung konnten im Laborversuch nicht eingehalten werden. Aufgrund dieser unterschiedlichen und umfangreichen Einflussfaktoren auf die elektrochemische Oxidation wurden Versuche im Pilotmaßstab in Kombination mit anderen Abwasserbehandlungsverfahren durchgeführt. Ziel war es, eine Reinigung des Deponiesickerwassers nach den geforderten Grenzwerten zu erreichen und einen störungsfreien elektrochemischen Betrieb gewährleisten zu können (vgl. Kapitel 7.4).

6.6 AOP – Verfahrensvergleich

Trotz des universellen Einsatzgebietes von elektrochemischen Verfahren treten häufig Problemstellungen auf, welche mit einem anderen Advanced Oxidation Process effizienter gelöst werden können. Deswegen muss vor der Auswahl der Abwasserbehandlungsmethode das richtige Verfahren bestimmt werden, um eine Reinigung des Abwassers möglichst einfach und wirtschaftlich erreichen zu können. Problemstellungen mit realen Abwässern aus Kapitel 6.5 wurden mit anderen Oxidationsverfahren (UV/H₂O₂, Photo-Fenton, Ozonierung) untersucht, um einen Vergleich zur elektrochemischen Behandlung ziehen zu können. Die theoretischen Ansätze und die praktische Umsetzung der photochemischen Oxidation sind in der im Rahmen dieser Arbeit verfassten Diplomarbeit von KAHSIOVSKY [30] zu finden.

6.6.1 UV/H₂O₂ – Photochemische Oxidation

Bei der Kombination von UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid können durch die Photolyse von Wasserstoffperoxidmolekülen reaktive Hydroxylradikale entstehen, welche als Oxidationsmittel von organischen Substanzen im Abwasser dienen. Pro Energiequant können aus einem Mol Wasserstoffperoxid zwei Mole Hydroxylradikale produziert werden:



6-33

Der molare Extinktionskoeffizient ist ein Maß dafür, wie viel eine spezifische Substanz in molarer Konzentration an Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Bei einer Wellenlänge von 254 [nm] beträgt der molare Extinktionskoeffizient ϵ von Wasserstoffperoxid $\epsilon_{H_2O_2}=18,6 [M^{-1} cm^{-1}]$. Aufgrund dieses niedrigen Wertes wird eine relativ große Menge an Wasserstoffperoxid im bestrahlten Abwasser benötigt, um ausreichend Hydroxylradikale für den Schadstoffabbau bereitstellen zu können. Der Extinktionskoeffizient von Ozon ist im Vergleich bei einer Wellenlänge von 254 [nm] etwa 174 mal höher ($\epsilon_{O_3}=3300 [M^{-1} cm^{-1}]$). In Abbildung 6-49 sind die Verläufe des Extinktionskoeffizienten von Ozon und Wasserstoffperoxid dargestellt.

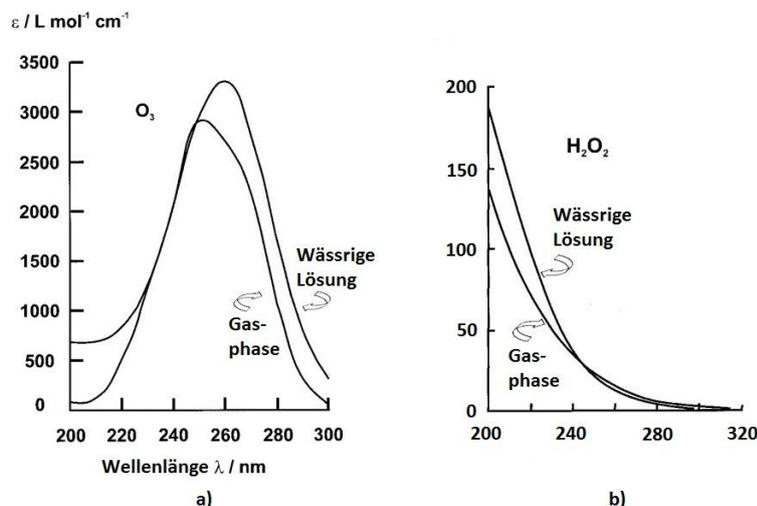


Abbildung 6-49: Molarer Extinktionskoeffizient: a) Ozon und b) Wasserstoffperoxid [3], [85]

Für die Berechnung der notwendigen Wasserstoffperoxidkonzentration im Abwasser müssen die Konzentrationen aller absorbierenden Komponenten und deren molare Extinktionskoeffizienten beachtet werden. Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ergibt sich:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = (\epsilon_{\lambda,1}c_1 + \epsilon_{\lambda,2}c_2 + \dots + \epsilon_{\lambda,i}c_i)l = l \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n}c_n \quad 6-34$$

Die Zusammenhänge zwischen der absorbierten Strahlungsintensität einer spezifischen Komponente i zu der gesamten absorbierten Strahlungsintensität aller Komponenten sind in den Formel 6-35 bis 6-37 beschrieben.

$$\frac{I_{\lambda,i}^{abs}}{I_{\lambda,n}^{abs}} = \frac{\epsilon_{\lambda,i}c_i l}{l \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n}c_n} \quad 6-35$$

$$I_{\lambda,n}^{abs} = I_{\lambda}^0 (1 - 10^{-l \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n}c_n}) \quad 6-36$$

$$I_{\lambda,n}^{abs} = \frac{\epsilon_{\lambda,i}c_i}{\sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n}c_n} I_{\lambda}^0 (1 - 10^{-l \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda,n}c_n}) \quad 6-37$$

Bei Kenntnis der Extinktion des Abwassers, des molaren Absorptionskoeffizienten von Wasserstoffperoxid und einer Abschätzung der Lichtabsorption kann die Wasserstoffperoxidkonzentration für die photochemische Behandlung von Abwasser berechnet werden [3].

In Abbildung 6-50 ist der berechnete Wasserstoffperoxidbedarf in Abhängigkeit vom SAK-Wert dargestellt. Für ein Abwasser mit einem gemessenen SAK-Wert von 25 [1/m] und unter der Annahme, dass 90 [%] der Strahlung bei einer Wellenlänge von 254 [nm] nur von Wasserstoffperoxid absorbiert werden soll, muss eine H₂O₂-Konzentration von etwa 900 [mg/l] in der Wassermatrix vorhanden sein. Abhängig vom Reaktordesign muss die Eindringtiefe der Strahlung in das Medium zusätzlich berücksichtigt werden. Der Verlauf der Eindringtiefe des Lichtes bei einer Absorption von 90 [%] zeigt, dass bei einem SAK-Wert von 100 [1/m] nur mehr 10 [%] der Strahlung nach etwa 1 [cm] im Abwasser wirksam sind. Bei steigendem SAK-Wert wird die Eindringtiefe der Strahlung in das Medium geringer, wodurch die Reaktionszone für die Oxidation im Reaktor kleiner wird. Dadurch kann es bei hoher Absorption der Wasserinhaltsstoffe zur Hemmung der Oxidationsreaktion im Reaktor kommen, da der genutzte Bereich für die Generierung von Hydroxylradikalen aus H₂O₂ abnimmt. Als Gegenmaßnahme ist eine Erhöhung der Turbulenz im Reaktor durch Einbauten oder Optimierung des Strömungsverhaltens notwendig, damit die Oxidationsreaktion nicht stoffaustauschkontrolliert abläuft. Zusätzlich ist die Eigenabsorption des dosierten Wasserstoffperoxides zu beachten. Bei einer hohen Wasserstoffperoxidkonzentration kann der Hauptanteil der Extinktion auf das H₂O₂ und nicht auf die übrigen Wasserinhaltsstoffe zurückzuführen sein.

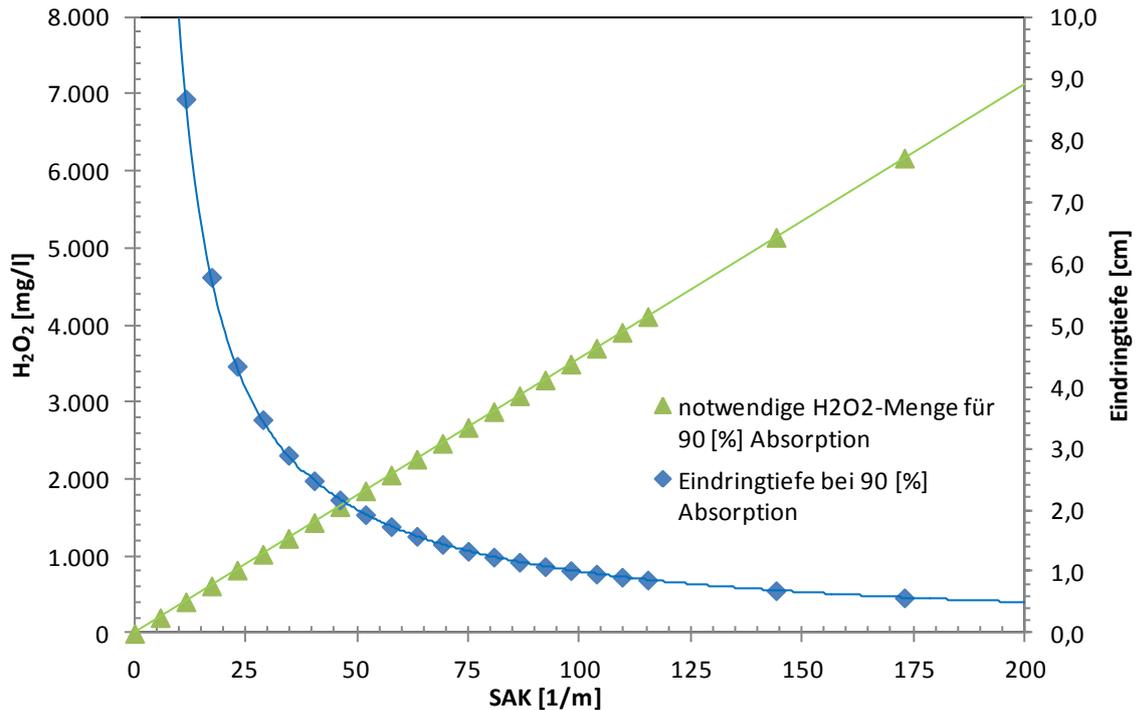


Abbildung 6-50: Zusammenhang benötigte Wasserstoffkonzentration/SAK-Wert/Eindringtiefe

6.6.1.1 Synthetisches Abwasser; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan

In der Literatur nach STEFAN UND BOLTON [86], STEFAN ET AL [87] und COLEMAN ET AL [88] sind die Degradationsmechanismen von 1,4-Dioxan und Aceton im System UV/H₂O₂ beschrieben. Diese Versuchsergebnisse zeigten, dass 1,4-Dioxan durch Photolyse alleine nicht abgebaut werden kann, da 1,4-Dioxan nur sehr schwach UV-Strahlung absorbiert. Abbildung 6-51 zeigt das UV-VIS Spektrum im Wellenbereich von 165 bis 190 [nm]. Bei höheren Wellenlängen, insbesondere bei einer Wellenlänge von 254 [nm] ist nur mehr eine geringe Absorption von 1,4-Dioxan zu erwarten.

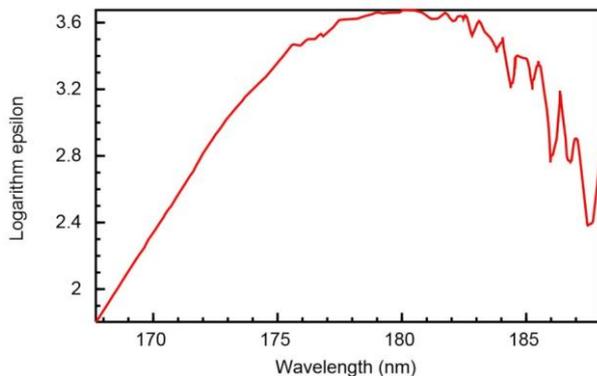


Abbildung 6-51: UV-VIS Spektrum 1,4-Dioxan [89]

In der Kombination UV/H₂O₂ konnte hingegen einen Degradation von 90 [%] 1,4-Dioxan erreicht werden, wobei mehrere Zwischenprodukte (1,2-Ethanol, Ameisensäure und Methoxyessigsäure) gebildet wurden [86].

Basierend auf dem mit 1,4-Dioxan belasteten Realabwasser aus Kapitel 6.5.1 wurde ein synthetisches Abwasser mit einer ähnlichen Wassermatrix hergestellt und mit einem photochemischen Verfahren behandelt. Aufgrund der geringen Strahlungsleistung der Laborstrahler wurde das synthetische Abwasser zu 50 [%] mit Wasser verdünnt, um bei einer Versuchsdauer von einigen Stunden einen signifikanten Abbau der Zielsubstanz erreichen zu können. Die elektrische Leitfähigkeit wurde durch die Zugabe von Natriumsulfat eingestellt, da für die online Messung von H_2O_2 eine geringe Leitfähigkeit im Wasser notwendig war. Der relativ hohe Wert des spektralen Absorptionskoeffizienten war auf das Aceton in der Wassermatrix zurückzuführen. Für die Dosierung von Wasserstoffperoxid wurde eine konzentrierte H_2O_2 -Lösung verwendet. Tabelle 6-19 listet die Parameter des synthetisch hergestellten Versuchsabwassers auf.

Tabelle 6-19: Abwassercharakteristik synthetisches Abwasser, photochemische Versuche

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> 1,4-Dioxan: 7500 [mg/l] Aceton: 2000 [mg/l] Ethanol: 15 [mg/l] Tetrahydrofuran: 15 [mg/l]
Parameter	pH = 5,7 elektrische Leitfähigkeit = 1 [mS/cm] SAK ₂₅₄ = 58 [1/m] Farbe: klar
Behandlungsziel	90 % Reduktion von 1,4-Dioxan
Anmerkung	Synthetisches Abwasser

In Abbildung 6-52 ist der Degradationsverlauf von 1,4-Dioxan bei reiner Photolyse mit dem UV-Niederdruckstrahler, im System UV/ H_2O_2 mit dem Niederdruckstrahler und im System UV/ H_2O_2 mit dem Mitteldruckstrahler abgebildet. Wasserstoffperoxid im System UV/ H_2O_2 wurde kontinuierlich dosiert, um abhängig vom gemessenen SAK₂₅₄-Wert eine Absorption von etwa 90 [%] der Strahlung durch H_2O_2 gewährleisten zu können. Dadurch sollten möglichst viele Hydroxylradikale zur Oxidation von 1,4-Dioxan generiert werden. Bei der Photolyse ohne Wasserstoffperoxid konnte nach 150 Minuten Bestrahlungsdauer nur etwa 10 [%] 1,4-Dioxan abgebaut werden. Aufgrund dieser geringen Abbauleistung war eine Photolyse für diese Wassermatrix nicht geeignet. Sowohl mit dem Niederdruck- als auch mit dem Mitteldruckstrahler in Kombination mit einer H_2O_2 -Dosierung konnte die 1,4-Dioxanfracht deutlich abgebaut werden. Aufgrund des wesentlich höheren Energiebedarfs des Mitteldruckstrahlers im Vergleich zum Niederdruckstrahler wurde die Zielsubstanz im System UV/ H_2O_2 mit dem Niederdruckstrahler am effektivsten degradiert. Nach 300 Minuten Bestrahlungsdauer wurde die 1,4-Dioxankonzentration um 79 [%] mit dem Niederdruckstrahler in Kombination mit H_2O_2 verringert. Der Anstieg des SAK-Wertes im Inset beim System UV/ H_2O_2 war auf die kontinuierliche H_2O_2 -Dosierung und die Bildung von Abbauprodukten zurückzuführen.

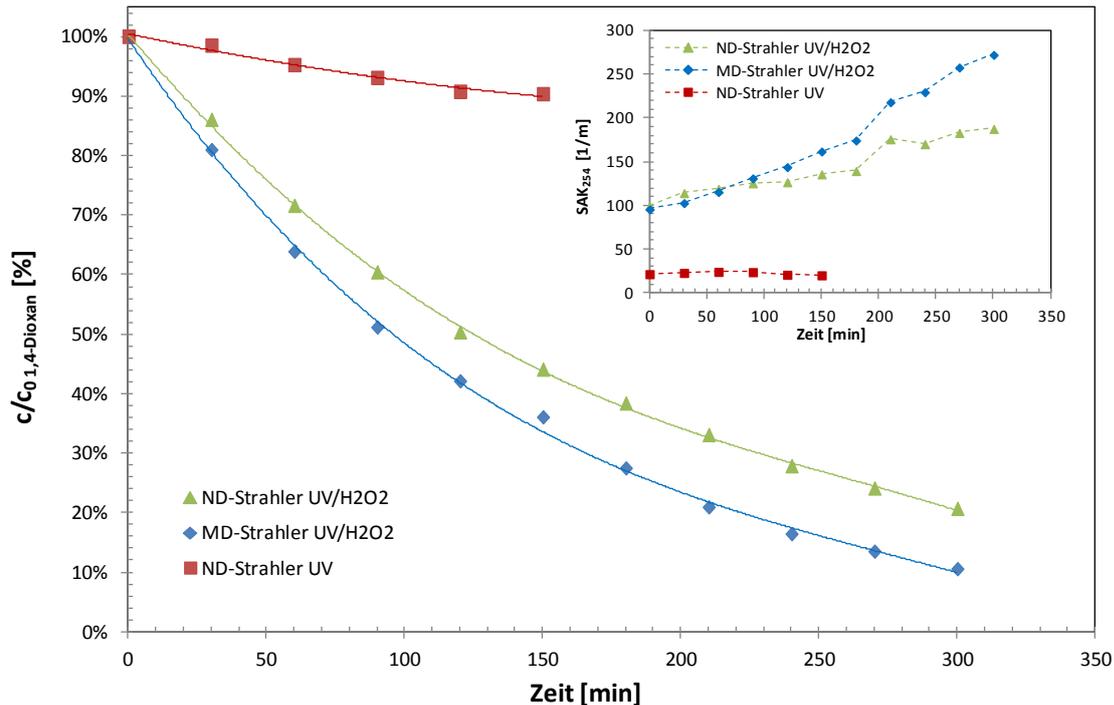


Abbildung 6-52: Vergleich Photolyse/ND-Strahler/MD-Strahler, Versuche: PeroxUV_v05 / PeroxUV_v08 / PeroxUV_vx2, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Strahlertyp_{PeroxUV_v05}: NNI 40/20, C_{0,1,4-Dioxan}, PeroxUV_v05 = 7125 [mg/l], Strahlertyp_{PeroxUV_v08}: TQ150, C_{0,1,4-Dioxan}, PeroxUV_v08 = 8150 [mg/l], Strahlertyp_{PeroxUV_vx2}: NNI 40/20, C_{0,1,4-Dioxan}, PeroxUV_vx2 = 3820 [mg/l], \dot{V} = 150 [l/h], V = 3 [l], H₂O₂-Dosierung: kontinuierlich

Um den Einfluss der Wasserstoffperoxiddosierung bewerten zu können, wurden der Degradationsverlauf bei einmaliger und bei kontinuierlicher H₂O₂-Dosierung untersucht (vgl. Abbildung 6-53). Bei der kontinuierlichen Prozessführung wurden halbstündlich die Wasserstoffperoxidkonzentration und der SAK-Wert gemessen und jene Menge Wasserstoffperoxid dosiert, um nach Formel 6-37 und Abbildung 6-50 eine wirksame Oxidationsumgebung im Abwasser generieren zu können. Nach einer Reaktionszeit von 120 Minuten wurden etwa 50 [%] 1,4-Dioxan abgebaut. Das Inset stellt die Reaktionsverläufe bei der einmaligen H₂O₂-Dosierung dar. Vor Versuchsstart wurde eine Wasserstoffperoxidkonzentration von etwa 900 [mg/l] im Wasser eingestellt. Nach 120 Minuten Bestrahlungsdauer war das gesamte Wasserstoffperoxid verbraucht und etwa 20 [%] 1,4-Dioxan degradiert. Bei der kontinuierlichen Dosierung von H₂O₂ konnten hingegen stetig Hydroxylradikale für die Oxidation von 1,4-Dioxan zur Verfügung gestellt werden.

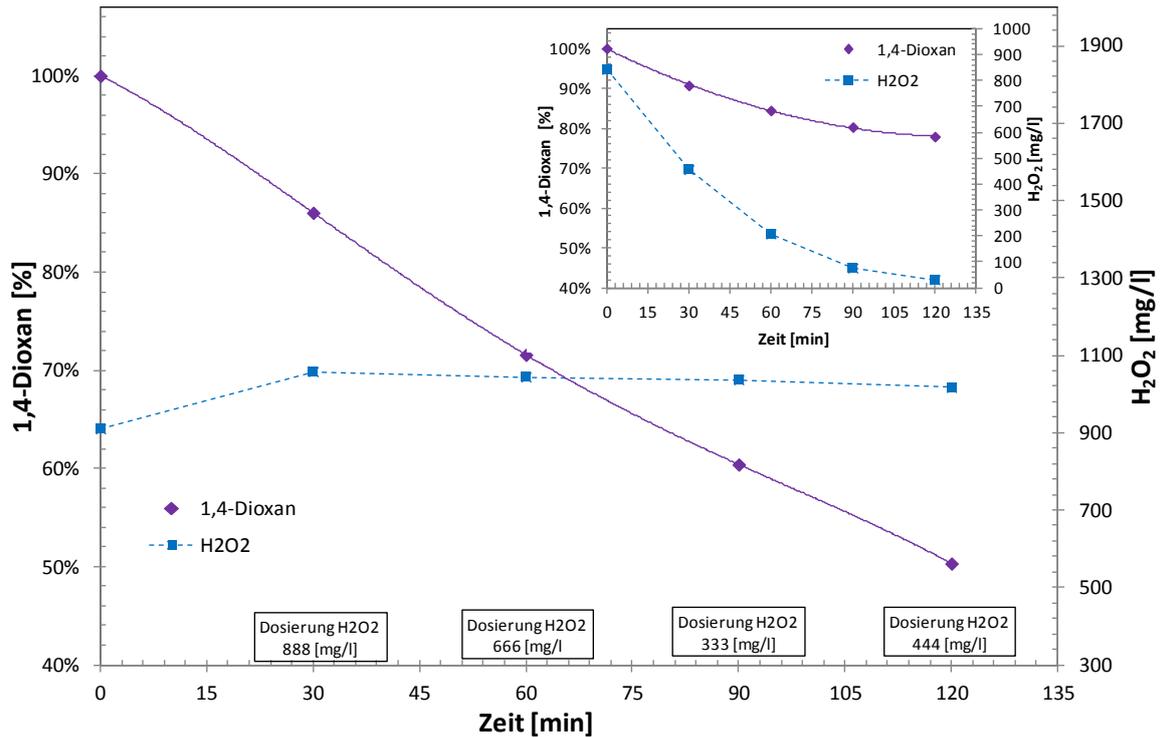


Abbildung 6-53: Vergleich H₂O₂-Dosierung: Photochemische Behandlung von synthetischem Abwasser, Versuch: PeroxUV_v05, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Strahlertyp: NNI 40/20, C_{0,1,4-Dioxan} = 7125 [mg/l], V = 3 [l], H₂O₂-Dosierung: kontinuierlich; Inset: Versuch: PeroxUV_v13, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Strahlertyp: NNI 40/20, C_{0,1,4-Dioxan} = 7125 [mg/l], V = 3 [l], H₂O₂-Dosierung: einmalig

In Abbildung 6-54 sind der Degradationsverlauf von 1,4-Dioxan und die gemessenen Parameter im System UV/H₂O₂ mit dem Niederdruckstrahler bei kontinuierlicher H₂O₂-Dosierung dargestellt. Nach 420 Minuten Bestrahlungsdauer wurde die 1,4-Dioxankonzentration auf unter 1000 [mg/l] reduziert. Zu Versuchsbeginn wurden etwa 900 [mg/l] H₂O₂ in das Abwasser zugegeben. Der spektrale Absorptionskoeffizient stieg bei gleichbleibender Wasserstoffperoxidkonzentration zu Beginn des Versuches an (vgl. Inset Abbildung 6-54). Dieser Anstieg kann auf die bei der Oxidation entstehenden Abbauprodukte zurückzuführen sein. Aufgrund des gestiegenen SAK-Wertes wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration erhöht, um genügend H₂O₂ für die photochemische Reaktion zur Verfügung zu stellen und eine Strahlungsabsorption von mindestens 90 [%] durch H₂O₂ gewährleisten zu können. Die Anzahl und Menge der H₂O₂-Dosierungen sind im Inset abzulesen, insgesamt wurde etwa 7500 [mg/l] H₂O₂ während der gesamten Versuchsdauer dem Abwasser zugegeben.

Der gelöste Sauerstoffgehalt nahm von 9,4 [mg/l] zu Versuchsstart auf einen konstanten Wert von etwa 3 [mg/l] ab. Diese Abnahme kann durch die Oxidation von 1,4-Dioxan und den Verbrauch von Sauerstoff bei der Reaktion mit Abbauprodukten erklärt werden. Die Abnahme des pH-Wertes war auf die Bildung von organischen Säuren während der UV-Bestrahlung zurückgeführt.

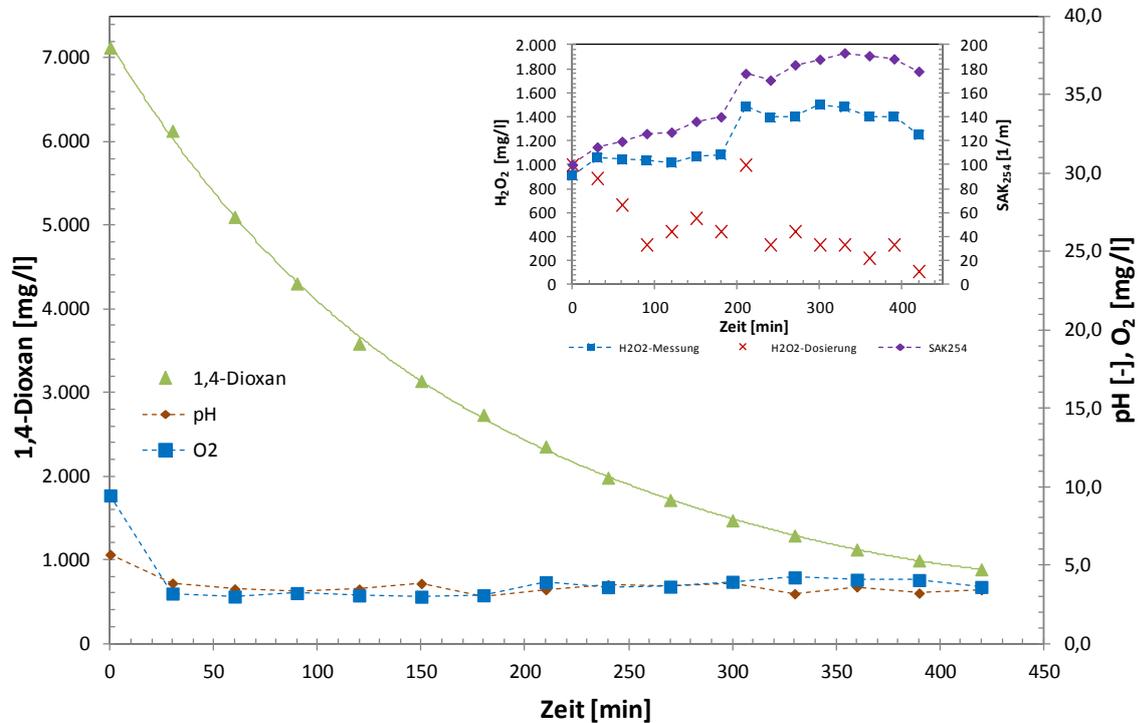


Abbildung 6-54: Photochemische Behandlung von synthetischem Abwasser, Versuche: PeroxUV_v05, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage II, Substanz: 1,4-Dioxan/Aceton, Strahlertyp: NNI 40/20, $C_{0,1,4\text{-Dioxan}} = 7125$ [mg/l], $V = 3$ [l], H_2O_2 -Dosierung: kontinuierlich

Zur Untersuchung des Einflusses von gelöstem Sauerstoff auf den photochemischen Abbau von 1,4-Dioxan wurde während der gesamten Versuchsdauer der Vorlagebehälter mit einer Glasfritte begast. Bei der Begasung mit reinem Sauerstoff konnte eine durchschnittliche O₂-Konzentration von 33 [mg/l], mit Stickstoff von 1,3 [mg/l] und ohne Begasung von 3,9 [mg/l] gemessen werden. Der Vergleich in Abbildung 6-55 zeigt, dass sich eine hohe Sauerstoffkonzentration im Abwasser negativ auf die Degradation von 1,4-Dioxan auswirkt. Diese Verschlechterung kann auf Radikalfängerreaktionen des Sauerstoffes mit Hydroxylradikalen zurückzuführen sein. Bei der Begasung mit Stickstoff konnte eine geringfügige Verschlechterung des Abbauverhaltens detektiert werden.

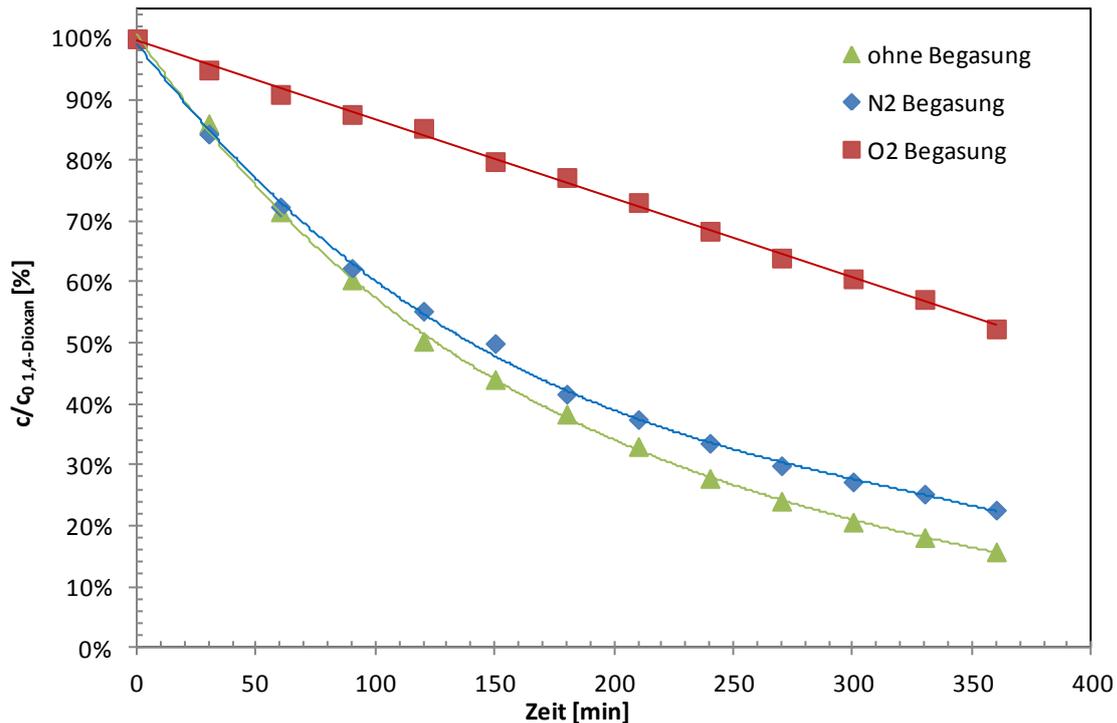


Abbildung 6-55: Einfluss der Sauerstoffkonzentration, Versuche: PeroxUV_v05/PeroxUV_v12/PeroxUV_v14, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage II, Strahlertyp: NNI 40/20, $c_{0,1,4\text{-Dioxan}} = 7200$ [mg/l], $V = 3$ [l], H_2O_2 -Dosierung: kontinuierlich

Mit einer photochemischen Oxidation im System $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ konnte eine Degradation von 1,4-Dioxan von 90 [%] im synthetischen Versuchsabwasser erreicht werden. Abhängig von der Auswahl der UV-Strahler, Menge und Art der H_2O_2 -Dosierung sowie anderen gelösten Wasserinhaltsstoffen wurde das Abbauverhalten beeinflusst. Reaktionshemmungen und Radikalfängerreaktionen müssen für die Bewertung des Verfahrens beachtet werden. Die photochemische Oxidation mit Wasserstoffperoxid stellt einen wirksamen Advanced Oxidation Process für die Degradation von 1,4-Dioxan dar. Aufgrund der relativ einfachen und sicheren Prozessführung stellt dieses Verfahren eine effiziente Alternative zur elektrochemischen Oxidation von 1,4-Dioxan in dieser spezifischen Abwassermatrix dar.

6.6.1.2 Realabwasser; Zielsubstanz: 1,4-Dioxan

Bei einem Herstellungsprozess der chemischen Industrie fiel 1,4-Dioxan belastetes Abwasser an. Anhand der Abwassercharakteristik wurde ein photochemisches Verfahren ausgewählt mit dem Ziel 1,4-Dioxan um etwa 80 bis 90 [%] zu reduzieren (vgl. Tabelle 6-20). Eine elektrochemische Behandlung war wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit nicht zielführend.

Tabelle 6-20: Abwassercharakteristik Realabwasser, chemische Industrie (1,4-Dioxan)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> 1,4-Dioxan: 620 [mg/l] CSB: 31600 [mg/l] Andere organische Inhaltsstoffe: Acetaldehyd, Äthylenglycol, 2-Methyl 1.3-dioxolan, Ethanol, Methanol
Parameter	pH = 3,4 elektrische Leitfähigkeit = 0,085 [mS/cm] SAK ₂₅₄ = 127 [1/m] Farbe: klar
Behandlungsziel	80 - 90 % Reduktion von 1,4-Dioxan
Anmerkung	Realabwasser aus der chemischen Industrie

Der Wert des spektralen Absorptionskoeffizienten von 127 [1/m] deutete auf eine hohe Konzentration und UV-Absorption von organischen Nebenkomponenten im Abwasser hin. Während die Zielsubstanz 1,4-Dioxan Licht in einem Wellenbereich von 160 bis 200 [nm] absorbierte, wies die Komponente Acetaldehyd ein breites Absorptionsspektrum von 250 bis 320 [nm] auf (vgl. Abbildung 6-56).

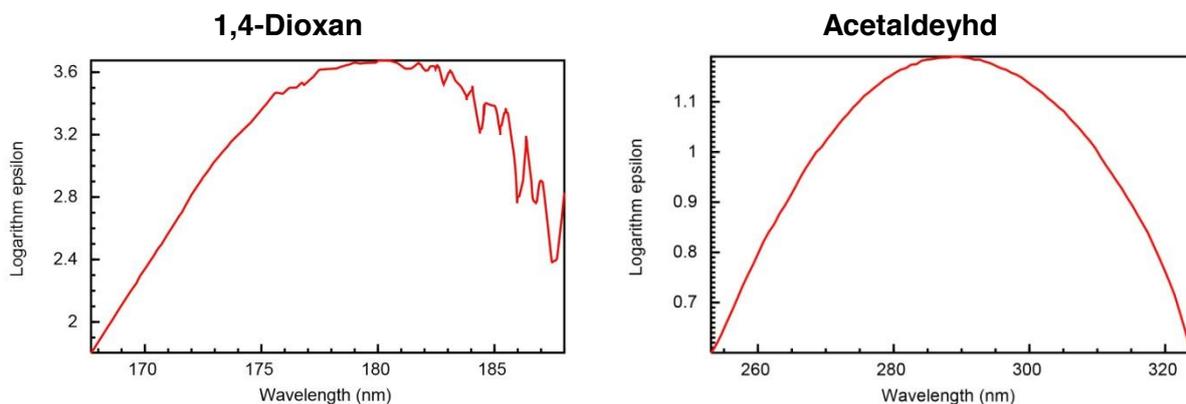


Abbildung 6-56: Vergleich UV/VIS Spektren 1,4-Dioxan, Acetaldehyd [89]

Der Abwasservolumenstrom im Produktionsprozess betrug konstant 4 [t/h]. Um diese Menge behandeln zu können, musste ein kontinuierliches Behandlungsverfahren entwickelt werden. Hierfür waren einerseits kurze Verweilzeiten in den UV-Reaktoren und andererseits

wirtschaftliche Chemikalienverbräuche notwendig. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes des Abwassers war es möglich ohne zusätzliche pH-Wertstellung Eisenionen in der Abwassermatrix in Lösung zu bringen (vgl. Abbildung 6-57). Dadurch konnte zur Verstärkung der photochemischen Oxidation das UV/H₂O₂ Verfahren mit einem Photo-Fenton-Verfahren (UV/H₂O₂/Fe) erweitert werden, um in einer kurzen Behandlungszeit die geforderte Reduktion von 1,4-Dioxan erreichen zu können.

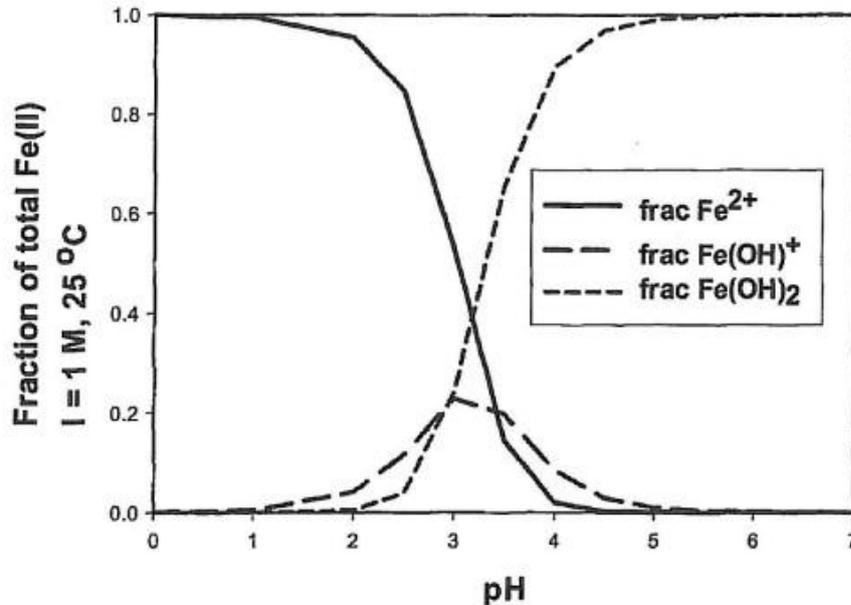
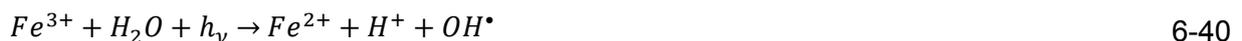
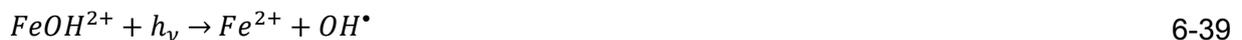


Abbildung 6-57: Fe/Fe(OH) Verhältnis in Abhängigkeit vom pH-Wert [8]

Die Ergebnisse mit dem Photo-Fenton-Verfahren von ORMAD ET AL [90], PRIMO ET AL [91] und PIGNATELLO ET AL [8] zeigen, dass auch bei hochbelasteten Abwässern eine deutliche Reduzierung der organischen Wasserinhaltsstoffe erzielt werden kann. Die Reaktionsmechanismen für die Generierung von Oxidationsmitteln sind neben der Photolyse von H₂O₂ (vgl. Formel 6-33), die Reaktionen von Fe²⁺-Ionen mit H₂O₂ und die Photolyse von Fe³⁺ zu Fe²⁺ (vgl. Formel 6-38 bis Formel 6-41).



Im richtigen Verhältnis und Dosierung von H₂O₂, Fe²⁺, Fe³⁺, UV-Strahlung werden die Fe³⁺-Ionen stetig durch die UV-Strahlung zu Fe²⁺ regeneriert und stehen für die Reaktion mit H₂O₂ zur Bildung von Hydroxylradikalen zur Verfügung.

In Vorversuchen stellte sich heraus, dass bei der Bestrahlung dieses Abwassers mit einem UV-Mitteldruckstrahler wesentlich mehr 1,4-Dioxan bei gleicher Behandlungsdauer als mit einem UV-Niederdruckstrahler abgebaut werden konnte. Bei hoher Absorption des Abwassers sind UV-Mitteldruckstrahler zu bevorzugen, da mit diesen eine höhere Strahlungsenergie-dichte pro bestrahltem Volumen erzeugt werden kann. Trotz wirtschaftlicher Vorteile von UV-Niederdruckstrahlern konnte bei dieser Abwassermatrix in realisierbaren Bestrahlungszeiten keine ausreichende Degradation von 1,4-Dioxan erzielt werden. Die Wasserstoffperoxidkonzentration wurde mit konzentrierter H_2O_2 -Lösung und die Eisenionenkonzentration mit konzentrierter FeCl_3 -Lösung hergestellt.

In Abbildung 6-58 ist der Degradationsverlauf von 1,4-Dioxan bei reiner Photolyse, im System UV/ H_2O_2 und im System UV/ H_2O_2 /Fe abgebildet. Ohne Zugabe von Chemikalien nur mit UV-Bestrahlung konnte nach einer Behandlungszeit von 30 min etwa 14 [%] 1,4-Dioxan abgebaut werden. Im System UV/ H_2O_2 kam es nach Zugabe des Wasserstoffperoxides noch vor dem Einschalten des Strahlers zu einer Oxidation von 24 [%] 1,4-Dioxan. Zu Beginn und nach 15 Minuten wurden jeweils 11,1 [g/l] H_2O_2 dosiert. Bei Versuchsende waren 58 [%] der Zielsubstanz degradiert. Bei der Photo-Fenton-Reaktion mit H_2O_2 - und FeCl_3 -Zugabe konnten über 90 [%] 1,4-Dioxan abgebaut werden. Zu Beginn wurden 70 [mg/l] Fe^{3+} -Ionen dem Abwasser zugeben und anschließend alle 5 Minuten 11,1 [g/l] H_2O_2 dosiert. Durch die Reaktion von H_2O_2 mit Fe^{3+} kam es noch vor Aktivierung der Strahlungsquelle zu einer 1,4-Dioxandegradation von etwa 40 [%].

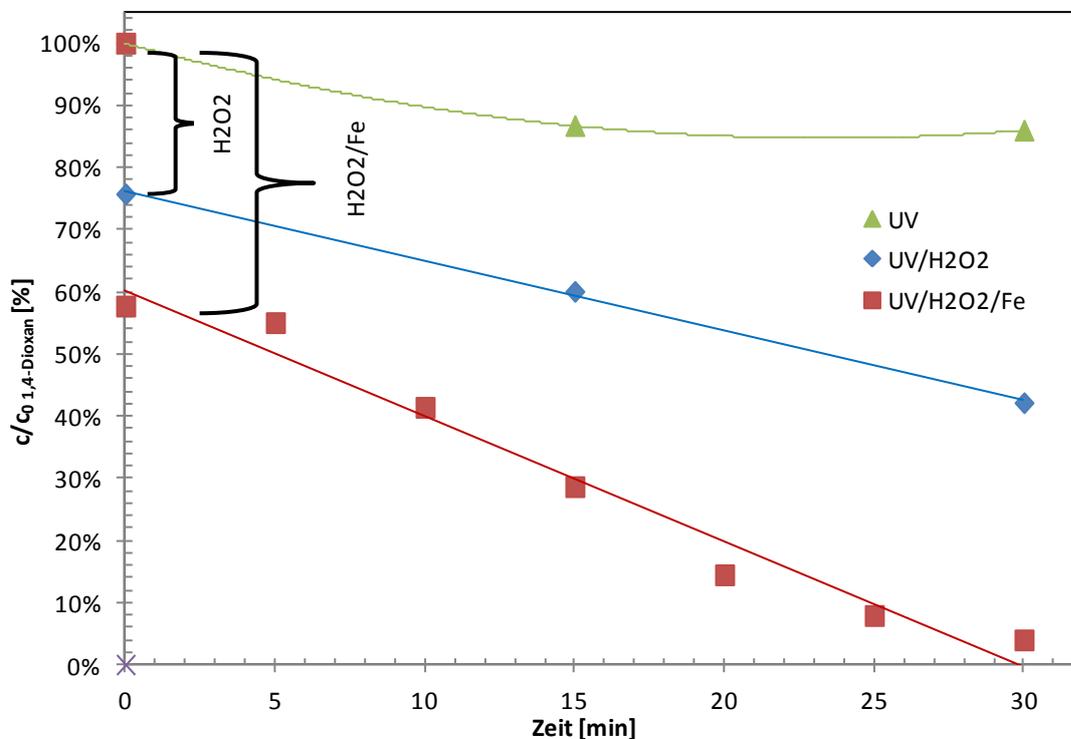


Abbildung 6-58: Photochemische Behandlung von Realabwasser, Zielsubstanz: 1,4-Dioxan, Versuche: INV_V05/INV_V06/INV_V10, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage I, Substanz: Realabwasser, Strahlertyp: TQ150, c_0 , 1,4-Dioxan = 620 [mg/l], CSB_0 = 31700 [mg/l], V = 0,75 [l]

In Abbildung 6-59 sind die Gaschromatogramme des Rohabwassers und der UV/H₂O₂/Fe³⁺-Behandlung gegenübergestellt. Anhand der Peak-Flächen konnten die Reaktionsvorgänge im Abwasser bewertet werden. Aufgrund der relativ großen Menge an Acetaldehyd (> 0,5 [Gew.]) und der photochemischen Eigenschaften dieser Substanz (hohe Absorption von UV Licht, vgl. Abbildung 6-56) wurde nur ein geringer Teil der eingebrachten Strahlungsenergie für die 1,4-Dioxan Oxidation genutzt. Dadurch konnte 1,4-Dioxan nicht-selektiv aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Der Vergleich der Peak-Flächen von Acetaldehyd und 1,4-Dioxan zeigt, dass beide Substanzen prozentuell ähnlich abgebaut werden (Acetaldehyd: Retentionszeit: 1,4 min; 1,4-Dioxan: Retentionszeit: 7,0 min). Nach dem Photo-Fenton-Prozess waren noch 35,3 [%] Acetaldehyd und 32,5 [%] 1,4-Dioxan vorhanden (vgl. Tabelle 6-21). Als Hauptoxidationsprodukt der organischen Verbindungen wird Essigsäure im System detektiert (Retentionszeit: 12,7 min.)

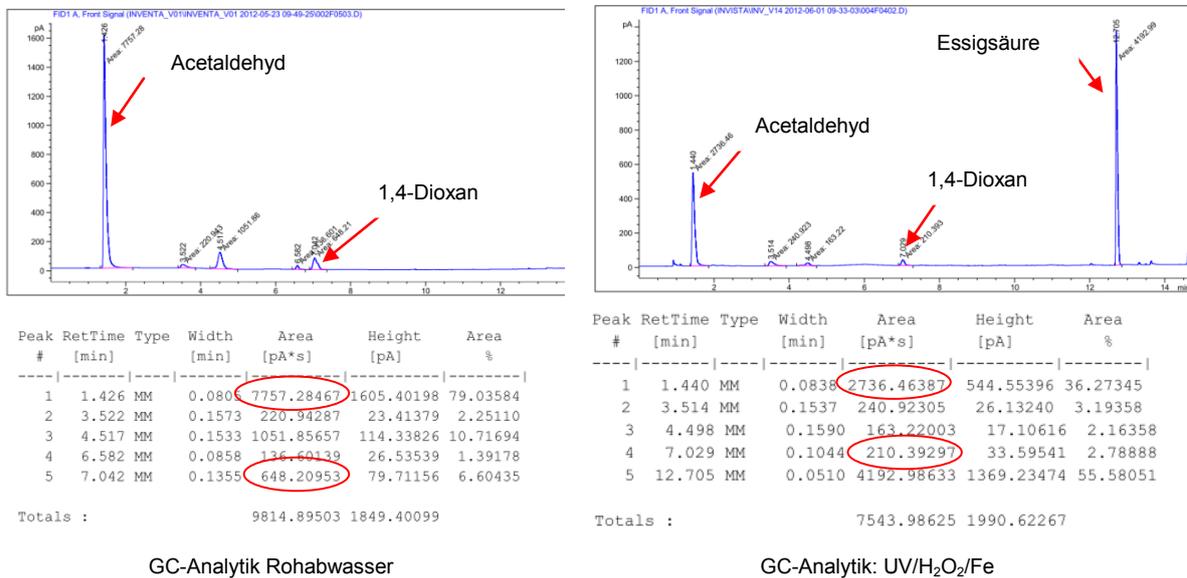


Abbildung 6-59: GC-Chromatogramme, Oxidationsprodukte Realabwasser

Tabelle 6-21: Peakflächenvergleich Photo-Fenton: Acetaldehyd und 1,4-Dioxan

	Area Acetaldehyd [pA*s]	Area 1,4-Dioxan [pA*s]
Rohabwasser	7757,23	648,21
UV/H₂O₂/Fe	2736,46	210,39
Abbau [%]	35,3	32,5

Die Ergebnisse der photochemischen Versuche mit dem Rohabwasser zeigten, dass eine große Menge der zur Verfügung gestellten Oxidationsmittel für den Abbau von Acetaldehyd verbraucht wurde. Für die Degradation von über 90 [%] 1,4-Dioxan mussten große Mengen von Wasserstoffperoxid in Kombination mit dem Photo-Fenton-Verfahren eingesetzt werden. Um das Verfahren und den 1,4-Dioxan-Abbau effizienter zu gestalten, war eine Verfahrenskombination sinnvoll. In einem ersten Verfahrensschritt sollte Acetaldehyd aus dem Abwasser entfernt und anschließend das vorbehandelte Abwasser photochemisch behandelt werden. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes und des hohen Dampfdruckes von Acetaldehyd eignete sich als Vorbehandlung eine Rektifikation oder ein Stripp-Prozess. Nach Bewertung der Stoffdaten der Wassermatrix war mit beiden Prozessen eine selektive Entfernung von Acetaldehyd aus dem Abwasser möglich. Aufgrund der einfacheren Prozessführung wurde im Labormaßstab mit Stickstoff das gelöste Acetaldehyd aus dem Abwasser gestrippt (vgl. Tabelle 6-22).

Tabelle 6-22: Parameter Strippen Acetaldehyd

Strippgas	Stickstoff
Temperatur	60 [°C]
Gasvolumenstrom	300 [NI/h]
Flüssigkeitsvolumen	2 [l]
Behandlungsdauer	2 [h]

Im Laborversuch konnten nicht die exakten Bedingungen für eine selektive Entfernung von Acetaldehyd erreicht werden, dadurch wurde neben dem Acetaldehyd auch etwa 50 [Gew.-%] des vorhandenen 1,4-Dioxan ausgetrieben. Um dennoch repräsentative Werte für die Versuche zu erhalten, wurde mit 1,4-Dioxan die Ausgangskonzentration von etwa 600 [mg/l] 1,4-Dioxan eingestellt. In Tabelle 6-23 sind die Abwasserparameter nach dem Strippen aufgelistet. Durch diese Vorbehandlung konnte der SAK-Wert auf 31,9 [1/m] verringert werden, wodurch die Transmission des Lichtes im Wasser wesentlich verbessert werden konnte.

Tabelle 6-23: Abwassercharakteristik gestripptes Realabwasser, chemische Industrie (1,4-Dioxan)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> 1,4-Dioxan: 540 [mg/l] CSB: 15800 [mg/l]
Parameter	pH = 3,7 elektrische Leitfähigkeit = 0,115 [mS/cm] SAK ₂₅₄ = 31,9 [1/m] Farbe: klar
Behandlungsziel	80 - 90 % Reduktion von 1,4-Dioxan
Anmerkung	Gestripptes Realabwasser aus der chemischen Industrie

Der 1,4-Dioxanabbau im System UV/H₂O₂/Fe mit dem gestrippten Abwasser ist in Abbildung 6-60 gezeigt. Zu Beginn wurden 7 [mg/l] Fe³⁺-Ionen und 5500 [mg/l] Wasserstoffperoxid dosiert. Es war eine Abnahme von etwa 10 [%] durch die Reaktion von Eisenionen mit Wasserstoffperoxid zu verzeichnen. Nach Beginn der UV-Bestrahlung war nach 30 Minuten ein Großteil des Wasserstoffperoxides verbraucht, weshalb bei diesem Zeitpunkt nochmals 5500 [mg/l] H₂O₂ dosiert wurden. Nach einer Stunde Behandlungszeit konnte die 1,4-Dioxankonzentration um 84 [%], nach zwei Stunden um 93 [%] verringert werden.

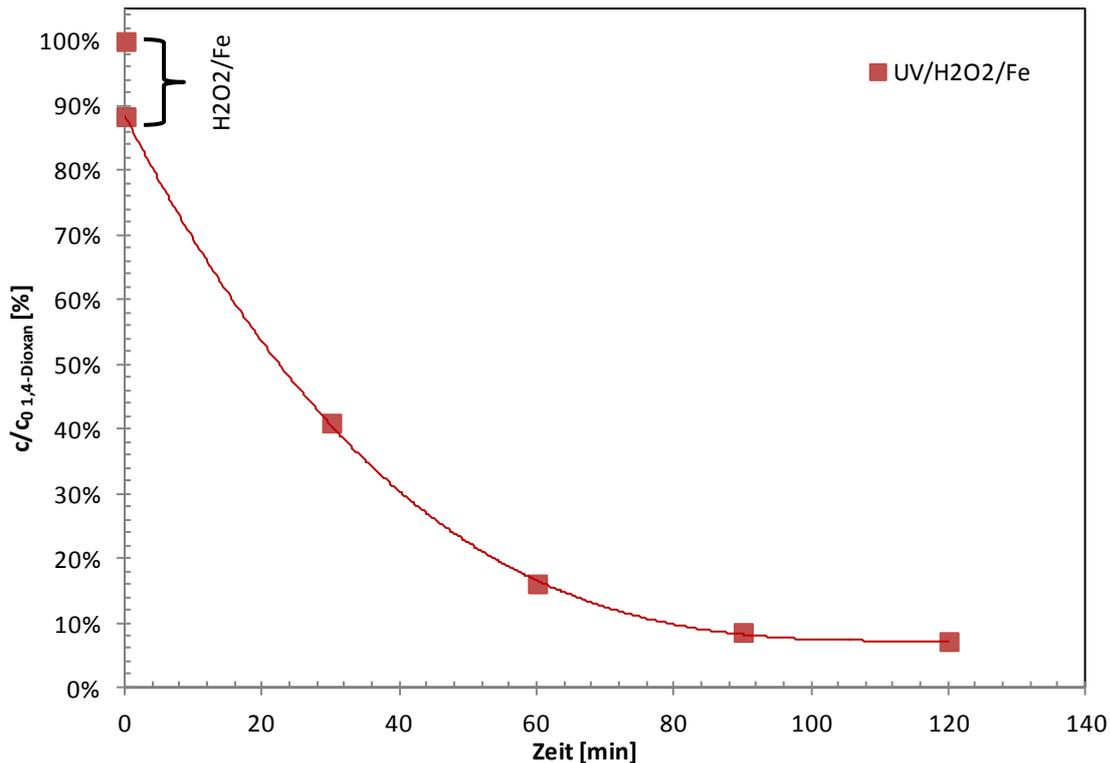


Abbildung 6-60: Photochemische Behandlung von gestrippten Realabwasser, Zielsubstanz: 1,4-Dioxan, Versuch: INV_V22, Versuchsaufbau: Photochemischer Versuchsanlage I, Substanz: Realabwasser, Strahlertyp: TQ150, c_{0,1,4-Dioxan} = 540 [mg/l], CSB₀ = 17000 [mg/l], V = 0,75 [l]

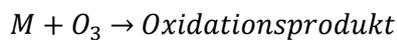
Im System UV/H₂O₂/Fe konnte die 1,4-Dioxankonzentration um über 90 [%] reduziert werden. Eine Vorbehandlung zur Entfernung störender Nebenkomponten war erfolgreich. Dadurch konnten die benötigten Mengen an Wasserstoffperoxid und FeCl₃-Lösung wesentlich verringert und dennoch eine akzeptable Verweilzeit im UV-Reaktor für die Realisierung eines kontinuierlichen Prozesses erreicht werden.

Zur Entfernung der Eisenionen wurde das behandelte Abwasser mit Natronlauge auf einen neutralen pH-Wert gestellt. Dadurch konnten die Eisenionen als Eisenhydroxyd ausgefällt und aus dem Abwasser abgetrennt werden.

6.6.2 Ozonierung von Realabwasser; Zielsubstanz Phenol

Bei der Ozonierung von Abwasser reagieren die Ozonmoleküle mit einer Vielzahl von organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen. Die Reaktion kann entweder direkt zwischen Ozon und der gelösten Substanz stattfinden oder indirekt durch Hydroxylradikale aus einer Ozonzerfallsreaktion. Diese Radikale haben ein hohes Oxidationspotential und können gelöste Wasserinhaltsstoffe zerstören.

Die direkte Oxidation von Ozon mit einer organischen Substanz nach Formel 6-42 ist eine selektive Reaktion mit einer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k = 1 - 1000 \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$). Ozon reagiert langsam mit vielen Wasserinhaltsstoffen. Ausnahmen sind Substanzen aus der Gruppe der Aromaten und Alkene, die eine Hydroxylgruppe besitzen. Für diese Substanzen ist eine schnelle, selektive Reaktion mit Ozon zu beobachten [9].



6-42

Die indirekte Oxidation von Ozon mit Hydroxylradikalen ist ein komplexer Prozess. Durch die Reaktion von Ozon mit OH^- -Ionen können Hydroxylradikale entstehen, welche nicht-selektiv und sehr schnell mit organischen und anorganischen Substanzen reagieren ($k = 10^8 - 10^{10} \text{ [M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$). Details zu Reaktionswegen und Geschwindigkeitskonstanten von Ozon und Hydroxylradikalen sind in den Publikationen von HOIGNÉ UND BADER [92,93] und HOIGNÉ ET AL [94] zu finden. In der Regel ist unter sauren Bedingungen ($\text{pH} < 4$) die direkte Oxidation dominierend und im basischen Milieu ($\text{pH} > 10$) der indirekte Reaktionsmechanismus. Bei neutralen Abwässern müssen beide Oxidationsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden [9].

KUSIC ET AL [95] beschreibt Oxidationsversuche von Phenol mit O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ und Kombinationen von $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ mit dem Ergebnis, dass bei pH-Werten größer als 9 eine signifikante Steigerung der Oxidationswirkung erzielt werden konnte. Ein vollständiger Phenolabbau konnte im behandelten Abwasser erzielt werden. Die Veröffentlichungen von ESPLUGAS ET AL [96] und GIMENO ET AL [97] bestätigen die selektive und effiziente Oxidation von Phenol mit Ozon.

Basierend auf den Versuchsergebnissen der elektrochemischen Behandlung von phenolhaltigem Realabwasser aus einem Kreislaufprozess eines Abluftkühlers (vgl. Kapitel 6.5.2) wurde dieses Abwasser mit Ozon behandelt, um einen selektiven Schadstoffabbau und eine effizientere Behandlung des Abwassers erzielen zu können. Die organische Fracht war bei dieser Probe im Vergleich zur elektrochemischen Behandlung deutlich höher, weil das Wasser länger im Kreislaufprozess des Abluftkühlers verweilte und dadurch höhere Konzentrationen entstanden (vgl. Tabelle 6-24).

Tabelle 6-24: Abwassercharakteristik Realabwasser/Ozonierung, Produktionsbetrieb (Phenol)

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> Phenolindex: 1500 [mg/l] CSB: 159000 [mg/l] TOC: 66300 [mg/l]
Parameter	pH = 6,58 elektrische Leitfähigkeit = 104,1 [mS/cm] SAK ₂₇₀ = 6470 [1/m] Farbe: braun
Behandlungsziel	Entfernung von Phenol, gemessen als Phenolindex bis zu einem Grenzwert von 10 [mg/l]
Anmerkung	Abwasser aus einem Kreislaufprozess eines Kühlers für phenolhaltige Abgase

Zusätzlich zu Phenolindex, CSB und TOC wurde der spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 270 [nm] gemessen, da Phenol ein Absorptionsmaximum bei dieser Wellenlänge aufweist (vgl. Abbildung 6-61). Trotz der starken Eigenfärbung des Abwassers wurde ein charakteristischer Phenolpeak mit dem Photometer detektiert. Anhand der Veränderung der Extinktion konnten Rückschlüsse auf das Abbauverhalten gezogen werden.

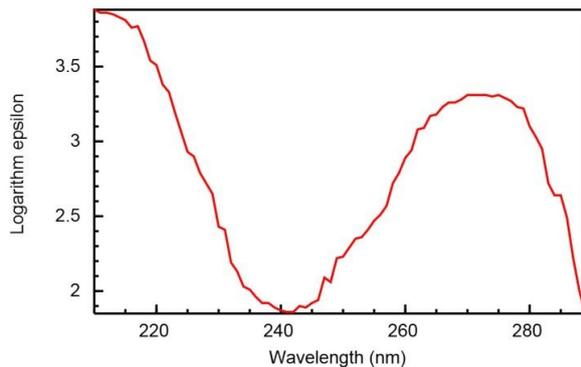


Abbildung 6-61: UV-VIS Spektrum Phenol [89]

Es wurden insgesamt 1,5 Liter Abwasser mit einem Ozon/Sauerstoffgemisch von 200 [NI/h] und einer Ozongaskonzentration von 12 [g/Nm³] begast. In Vorversuchen wurde die Gleichgewichtskonzentration von Ozon in entionisiertem Wasser bestimmt. Die Messungen von gelöstem Ozon in Wasser ergaben bei dieser Gaszusammensetzung einen Wert von etwa 2 [mg/l].

Die Degradation von Phenol in Abbildung 6-62 zeigt, dass nach 3,5 Stunden Begasungsdauer der Zielwert von kleiner 10 [mg/l] Phenolindex erreicht wurde. Der CSB-Wert verminderte sich in dieser Zeitdauer um 4500 [mg/l] und der TOC-Wert um 2500 [mg/l]. Im Vergleich zur elektrochemischen Oxidation konnte Phenol aus dem Abwasser wesentlich selektiver entfernt werden. Für die Oxidation von 1500 [mg/l] Phenol mussten nur 4500 [mg/l] organische Substanzen, gemessen als CSB, abgebaut werden.

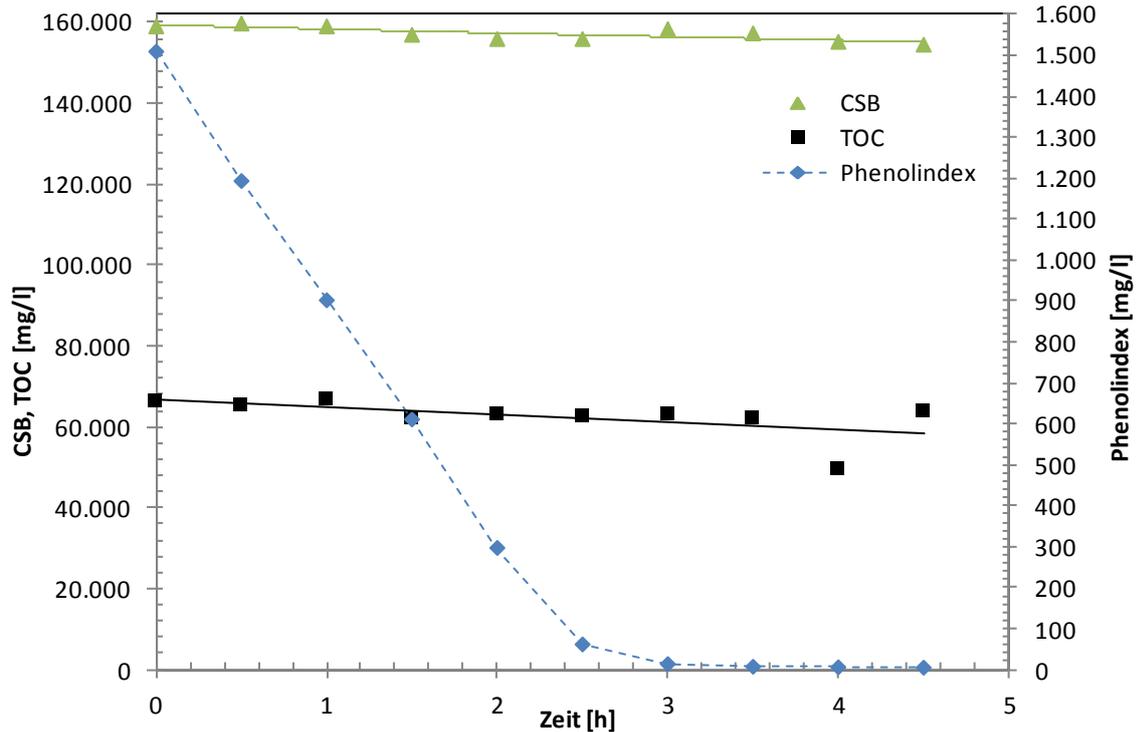


Abbildung 6-62: Ozonierung von Realabwasser, Zielsubstanz: Phenol, Versuch: TyrOx_V02, Versuchsaufbau: Versuchsanlage Ozonierung, Substanz: Realabwasser, Ozongenerator: Sorbios GSF 025.2, $c_{O_3, Gas} = 12$ [g/Nm³], $V_{Gas} = 200$ [NI/h], $Phenolindex_0 = 1500$ [mg/l], $CSB_0 = 159000$ [mg/l], $TOC_0 = 66300$ [mg/l], $V = 1,5$ [l]

Der Temperaturanstieg in Abbildung 6-63 war durch die exotherme Reaktion von Ozon mit organischen Wasserinhaltsstoffen zu erklären. Erst nach vollständiger Oxidation des Phenols nach etwas 3,5 Stunden wurde ein leichter Temperaturrückgang gemessen. Der pH-Wert blieb während der gesamten Behandlungsdauer annähernd konstant. Der SAK_{270} stieg nach Versuchsstart an und nahm erst nach etwa der Hälfte der Versuchsdauer ab. Ein qualitativer Vergleich mit den Proben in Abbildung 6-64 zeigt, dass die gebildeten Zwischenprodukte, wie Brenzkatechin oder Benzoquinon die Strahlungsabsorption im Abwasser erhöhen können. Erst bei weiterem Oxidationsfortschritt nahm die Extinktion deutlich ab und die Farbe der Proben wurde deutlich heller.

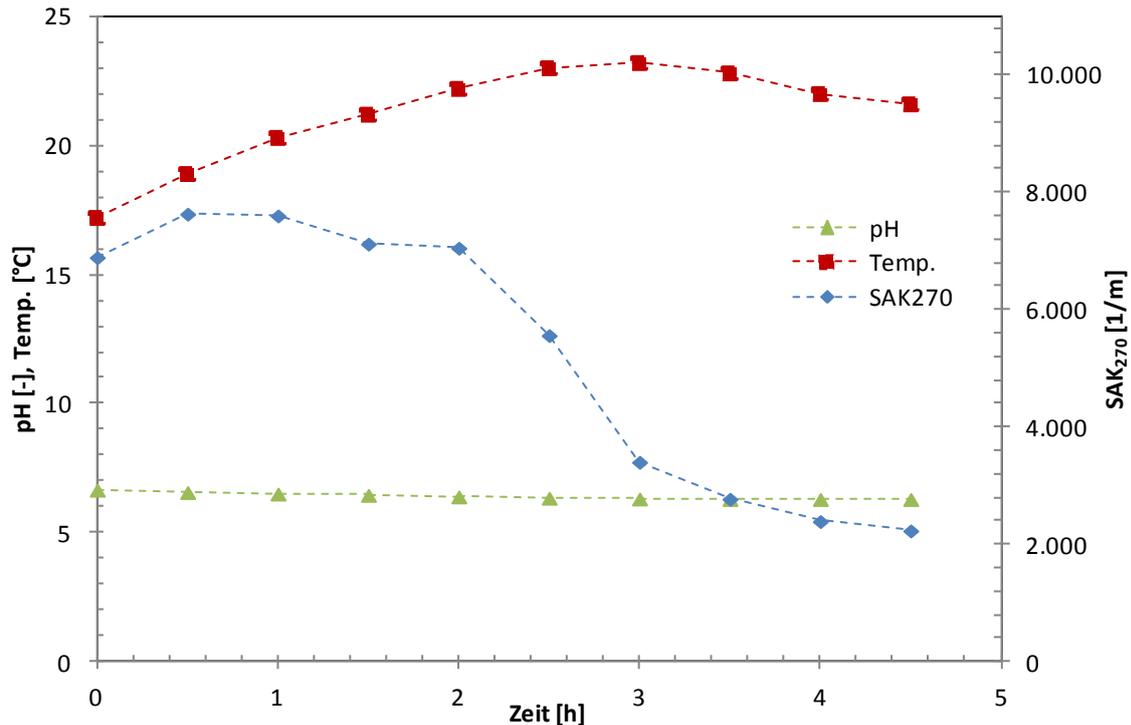


Abbildung 6-63: Parameter Ozonierung von Realabwasser, Zielsubstanz: Phenol, Versuch: TyrOx_V02, Versuchsaufbau: Versuchsanlage Ozonierung, Substanz: Realabwasser, Ozongenerator: Sorbios GSF 025.2, $C_{O_3, Gas} = 12$ [g/Nm³], $V_{Gas} = 200$ [l/h], Phenolindex₀ = 1500 [mg/l], CSB₀ = 159000 [mg/l], TOC₀ = 66300 [mg/l], V = 1,5 [l]



Abbildung 6-64: Ozonierung von Phenolabwasser

Mit der Ozonierung von stark belastetem Abwasser aus einem Produktionsbetrieb konnte Phenol selektiv aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Aufgrund der sehr hohen CSB-Werte ist der Einsatz von Ozon in dieser speziellen Wassermatrix wesentlich wirtschaftlicher als eine elektrochemische Behandlung. Abhängig von Inhaltsstoffen und Behandlungsziel ist eine Ozonierung ein wirksames Oxidationsverfahren zur Behandlung von Abwässern. In Kombination mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid kann die Oxidationswirkung zusätzlich verstärkt werden. Der Einsatz dieser AOP-Kombinationen muss für jeden Anwendungsfall einzeln betrachtet und bewertet werden, um die wirtschaftlichste Variante an weiterführenden Abwasserbehandlungen auswählen zu können.

6.7 Insitu H₂O₂ Generierung

Wasserstoffperoxid wird häufig in Advanced Oxidation Processes eingesetzt, um in Kombination mit UV-Strahlung, Ozon oder Eisenionen reaktive Hydroxylradikale zur Degradation von organischen Schadstoffen erzeugen zu können. Ohne eine Aktivierung des Wasserstoffperoxides zu Radikalen ist die Oxidationswirkung von H₂O₂ wesentlich vermindert, dadurch ist eine alleinige Verwendung von H₂O₂ zur oxidativen Abwasserbehandlung nur bedingt einzusetzen. Bei weiterführenden Oxidationsprozessen werden häufig Kombinationen von mehreren Technologien eingesetzt, um die Effizienz des Verfahrens zu steigern. Kombinationsmöglichkeiten von elektrochemisch generiertem Wasserstoffperoxid ergeben sich mit dem Fenton-Verfahren oder mit der Photolyse. Die Publikationen von DROGUI ET AL [98], POZZO ET AL [99], QIANG ET AL [100] und GANGL [101] beschreiben Laborversuche zur elektrochemischen Wasserstoffperoxidherstellung für den Abbau von Schadstoffen im Abwasser. Durch die insitu Herstellung von H₂O₂ vor Ort direkt im zu behandelnden Medium ergeben sich folgende Vorteile:

- Zeitnahe und kontinuierliche Generierung von Wasserstoffperoxid
- Vermeidung von Transport, Lagerung und Handhabung konzentrierter H₂O₂-Lösung
- Insitu H₂O₂-Generierung direkt im Medium bei optimaler Durchmischung
- Die Oxidationsreaktion an der Anode kann für den Schadstoffabbau zusätzlich genutzt werden

Die elektrochemische Wasserstoffperoxidherstellung in einem wässrigen Elektrolyten beruht auf der Teilreduktion von gelöstem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid. In saurer Lösung lautet die Reduktionsgleichung:



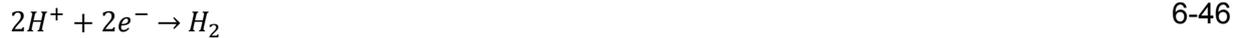
In basischem Milieu werden je ein Hydroxylion und ein Perhydroxylion gebildet:



Findet hingegen eine vollständige Reduktion statt, werden vier Elektronen für die Reaktion von Sauerstoff zu Wasser verbraucht:



Bei der kathodischen Wasserstoffperoxidreduktion treten Konkurrenzreaktionen wie die Wasserstoffentwicklung (Formel 6-46) oder die Reduktion von H₂O₂ zu Wasser auf (Formel 6-47). Abhängig von Elektrodenmaterial, pH-Wert, Sauerstoffkonzentration und Temperatur wird die H₂O₂-Generierung an der Kathode begünstigt.



Zusätzlich muss die Oxidation von Wasserstoffperoxid an der Anode bei ungeteilten Elektrolysezellen beachtet werden (Formel 6-48). Bei hohen H_2O_2 -Konzentrationen ist der Einbau einer Ionentauschermembran, welche die Zelle in einen Kathoden- und Anodenraum trennt, zu empfehlen, um die Zerstörung des kathodisch generierten Wasserstoffperoxides zu vermeiden.



Aufgrund der geringen Sauerstofflöslichkeit bei moderaten Temperaturen im Bereich von 20 bis 40 [°C] ist der für die Reaktion zur Verfügung stehende Sauerstoff häufig der limitierende Faktor. Durch den Einsatz von Gasdiffusionselektroden kann die Sauerstoffmenge wesentlich erhöht werden. Bei dieser Elektrodenbauform liegen flüssige, feste und gasförmige Phasen gleichzeitig vor. Elektrodenrückseitig anliegendes Gas diffundiert durch den porösen Elektrodengrundkörper und steht direkt an der Elektrodenoberfläche für die Reaktion mit dem Elektrolyten zur Verfügung. Nachteilig wirkt sich die komplexere Elektrodenbauform auf die Betriebsweise und Handhabung der Elektrolyse aus. PANIZZA UND CERISOLA [102], AGLADZE ET AL [103], GIOMO ET AL [104] erreichten in den Versuchen mit Gasdiffusionselektroden Stromnutzungsgrade von über 70 [%].

Eine andere Kathodenform sind dreidimensionale Elektroden in Form von Filzen, Schäumen oder Schüttungen. Diese Elektroden bestehen häufig aus Kohlenstoff, haben eine hohe spezifische Oberfläche und können einfach in Elektrolysezellen verbaut werden. Der Sauerstoffeintrag erfolgt direkt in die Elektrode oder vor der Zelle in den Elektrolyten. Eine spezielle Elektrodenart sind dabei poröse Kohlenstoffschäume (reticulated vitreous carbon – RVC) mit offener Porenstruktur. Dadurch kann einerseits eine große Elektrodenoberfläche erzeugt werden und andererseits wird ein Eindringen des Elektrolyten in den Elektrodenkörper ermöglicht. Die Versuchsergebnisse von GYENGE UND OLOMAN [105], ARELLANO UND MARTÍNEZ [106] und DROGUI ET AL [107] bestätigen die Wasserstoffperoxidreduktion an RVC-Elektroden. Eine umfassende Beschreibung der durchgeführten Experimente zur insitu H_2O_2 -Generierung an dreidimensionalen Elektroden ist in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Diplomarbeit von BERGER [29] zu finden.

6.7.1 Elektrolyseparameter

In den Versuchen wurden eine unterschiedliche Geometrie und verschiedene Porositäten von RVC-Elektroden der Firma ERG Aerospace eingesetzt. Durch eine Kompression bei der Herstellung der Schäume kann die spezifische Oberfläche weiter erhöht werden. Die Kohlenstoffschäume unterschieden sich in ihrer Porosität bei möglichen Porendichten von 5 bis 100 [ppi] (pores per linear inch) und durch unterschiedliche Kompressionsfaktoren (1 bis 10 fache Kompression). In Abbildung 6-65 ist die offene Porenstruktur sowie das Verhältnis der Porendichte in [ppi] zur spezifischen Elektrodenfläche in [cm^2/cm^3] dargestellt.

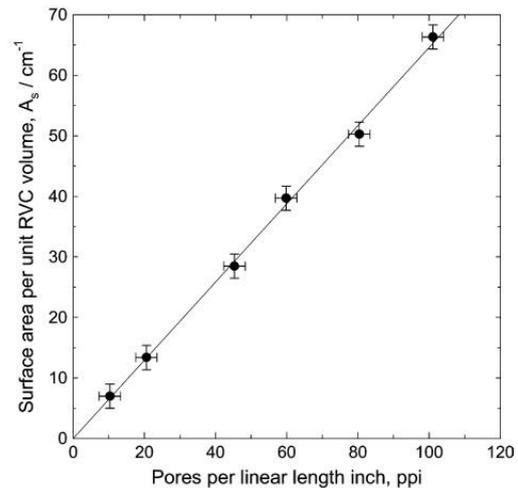
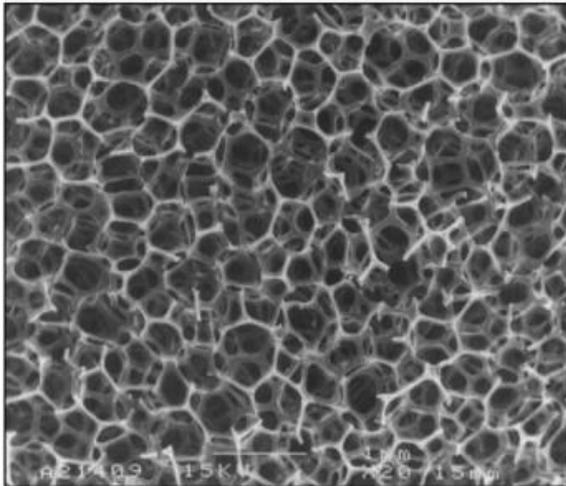


Abbildung 6-65: Elektronenmikroskopaufnahme der Porenstruktur eines RVC 100 (links), spezifische Oberfläche pro Volumen in Abhängigkeit der Porendichte (rechts) [108]

Abbildung 6-66 zeigt den Verlauf der insitu H_2O_2 -Generierung bei der Begasung mit Luft und mit Sauerstoff. Um Nebenreaktionen wie die Wasserstoffbildung zu minimieren wurde die Elektrolyse bei relativ geringen Stromdichten von $50 [\text{A}/\text{m}^2]$ betrieben. Die H_2O_2 -Konzentration wurde mittels Titration bestimmt, zusätzlich wurden pH-Wert, Temperatur von Anolyt und Katholyt in den Vorlagebehältern gemessen. Im Katholyten stieg der pH-Wert aufgrund des Verbrauches von H^+ -Ionen an, im Anolyten war durch die Reaktion von OH^- -Ionen zu Sauerstoff eine Abnahme des pH-Wertes zu verzeichnen. Luft oder Sauerstoff wurde mit einer porösen PTFE-Fritte direkt in den Kohlenstoffschaum eingebracht. Die Anode und Kathode waren durch eine Kationentauschermembran getrennt, um das im Kreislaufbetrieb erzeugte H_2O_2 nicht wieder an der Anode zu oxidieren. Es war ein nahezu linearer Anstieg der Wasserstoffperoxidkonzentration zu verzeichnen. Nach einem Ladungseintrag von etwa $1 [\text{Ah}/\text{l}]$ konnte bei einer Sauerstoffbegasung eine maximale Wasserstoffperoxidkonzentration von $234 [\text{mg}/\text{l}]$ erreicht werden. Bei der Begasung mit Luft wurden wesentlich geringere H_2O_2 -Mengen gemessen.

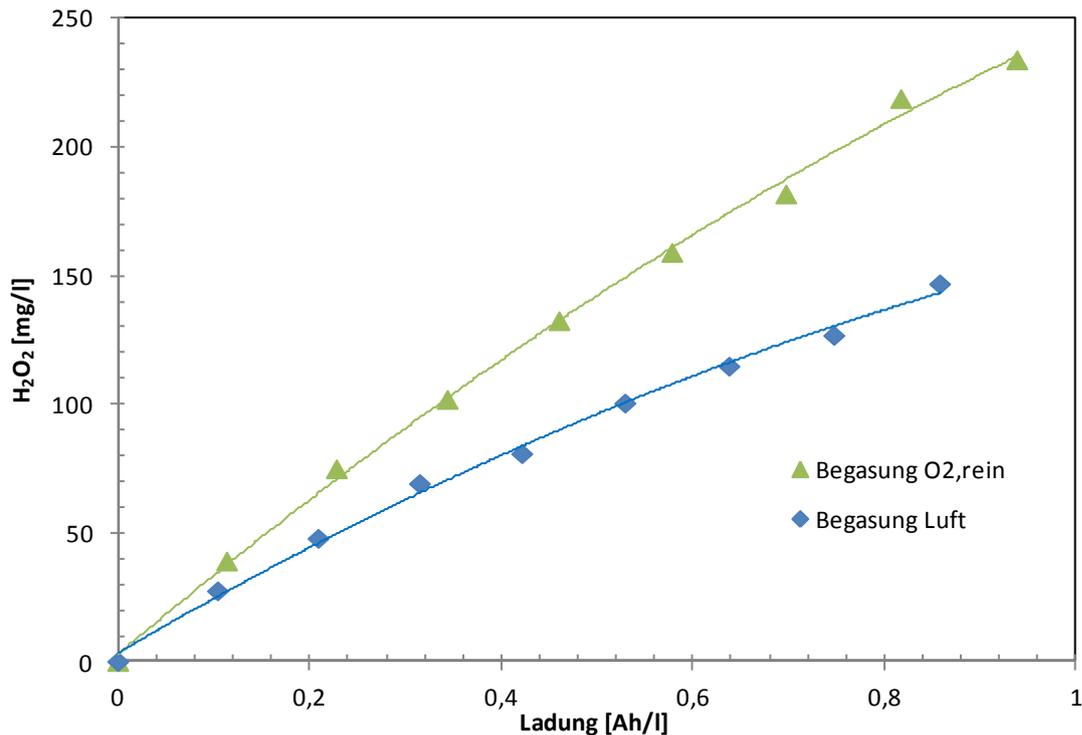


Abbildung 6-66: Insitu H₂O₂-Generierung, Versuche: H2O2_V8_1/H2O2_V8_3, Versuchsaufbau: Insitu H₂O₂ I, Anode: IrO₂, Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, V = 1,1 [l], i = 50 [A/m²], \dot{V} = 200 [l/h], A = 0,01 [m²], Membran: Fumasep FKB, Porendichte RVC: 100 [ppi], Geometrie RVC = 80 x 60 x 40 [mm], V_{Gas, O₂} = 200 [NI/h], V_{Gas, Luft} = 200 [NI/h]

Die Versuche zeigten, dass der Elektrolyseaufbau für die insitu H₂O₂-Generierung nicht ideal war. Durch die direkte Einbringung von Gas in den Elektrodenraum war ein Gas-holdup in der Zelle zu verzeichnen. Dadurch erhöhte sich der Zellwiderstand und die Durchströmung des RVC wurde beeinträchtigt. Die Begasung in den RVC zeigte zudem keine Verbesserung der Wasserstoffperoxidgenerierung. Bei einer Begasung außerhalb der Elektrolysezelle konnte bei der eingesetzten Stromdichte dieselbe Menge an H₂O₂ elektrochemisch generiert werden. Daraus wurde geschlossen, dass nur die Sauerstoffkonzentration limitierend auf die Reduktion wirkte. Zusätzlich neigte die Zellkonstruktion zu Leckagen wegen des erhöhten Druckes in der Zelle. Als Konsequenz wurde in den weiteren Versuchen die Begasung außerhalb der Elektrolysezelle durchgeführt und in kontinuierlicher Fahrweise betrieben.

Im kontinuierlichen Betrieb wurde der Elektrolyt im Vorlagebehälter mit 600 [NI/h] Sauerstoff mit einer Glasfritte bis zur Sauerstoffsättigung begast, um konstante Ausgangsbedingungen gewährleisten zu können. Alle Versuche wurden mit einer Sauerstoffbegasung durchgeführt, um möglichst viel Wasserstoffperoxid erzeugen zu können. Zwischen den einzelnen Versuchsreihen wurde der RVC-Schwamm durch Umpolen der Zelle kurzzeitig oxidiert (Dauer: 2 – 3 Minuten, Zellspannung: 2 Volt). Dadurch sollte erreicht werden, dass sich kein Wasserstoffperoxid am Versuchsbeginn im RVC befindet. Trotz kurzer Oxidationsdauer wurden Beschädigungen an der porösen Kohlenstoffelektrode festgestellt. Ein längerfristiger Einsatz des RVC unter oxidativen Bedingungen ist nicht zu empfehlen.

Aufgrund der geringeren Wasserstoffperoxidkonzentration bei kontinuierlichem Betrieb (Versuchsaufbau: Insitu H₂O₂ II) im Vergleich zum Kreislaufbetrieb (Versuchsaufbau: Insitu H₂O₂ I) wurde bei der kontinuierlichen Fahrweise keine Membran zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum verwendet. Eine mögliche Oxidation von Wasserstoffperoxid an der Anode konnte aufgrund der kurzen Verweilzeiten und der niedrigen H₂O₂-Konzentration vernachlässigt werden. Alle drei Minuten wurde eine Probe gezogen und mittels Titration die Wasserstoffperoxidkonzentration im Elektrolyten gemessen. Zusätzlich wurden pH-Wert, gelöster Sauerstoff und die Temperatur regelmäßig aufgezeichnet.

Die Elektrolysezelle konnte mit verschiedenen RVC-Abmessungen betrieben werden. Mit einer größeren dreidimensionalen Elektrode konnte mehr Elektrodenfläche zur Verfügung gestellt werden. Dadurch waren unterschiedliche Katholytvolumina und folglich verschiedene Verweilzeiten in der Elektrolysezelle möglich. In Tabelle 6-25 sind die Katholytvolumina und die Verweilzeiten von zwei unterschiedlich dicken RVC-Elektroden aufgelistet. Es wurde von einer idealen Durchströmung der porösen Elektrode ausgegangen, Bypassströme an den Außenseiten der porösen Elektrode wurden vernachlässigt.

Tabelle 6-25: Vergleich Katholytvolumen, Verweilzeit

	Katholytvolumen [dm ³]	Verweilzeit [s] bei $\dot{V} = 9,4$ [l/h]	Verweilzeit [s] bei $\dot{V} = 25$ [l/h]
RVC 80 [ppi], 160 x 60 x 15 [mm]	0,144	55,3	20,7
RVC 80 [ppi], 160 x 60 x 40 [mm]	0,384	147,1	55,3

Abbildung 6-67 zeigt die H₂O₂-Generierung bei RVC-Dicken von 15 [mm] und 40 [mm] und gleichem Durchfluss von 25 [l/h]. Trotz der geringen Verweilzeit im Katholytraum von 20,7 [s] wurde bei Stromdichten ab 100 [A/m²] mit der dünneren Elektrode eine höhere Wasserstoffperoxidmenge erzeugt. Anschließend wurden die Versuche bei konstanter Verweilzeit von 55,3 [s] mit einem Durchfluss von 9,4 [l/h] bei dem 15 [mm] dicken RVC und einem Durchfluss von 25 [l/h] bei dem 40 [mm] dicken RVC durchgeführt (Abbildung 6-68). Unterschiede bei der H₂O₂-Generierung waren bei allen Stromdichten deutlich ersichtlich. Bei Stromdichten im Bereich von 20 bis 150 [A/m²] konnte mit einer Vergrößerung Elektrodenfläche keine Verbesserung erreicht werden. Eine maximale H₂O₂-Konzentration von etwa 24 [mg/l] wurde bei einem Volumenstrom von 9,4 [l/h] und einer Stromdichte von 100 [A/m²] erzielt.

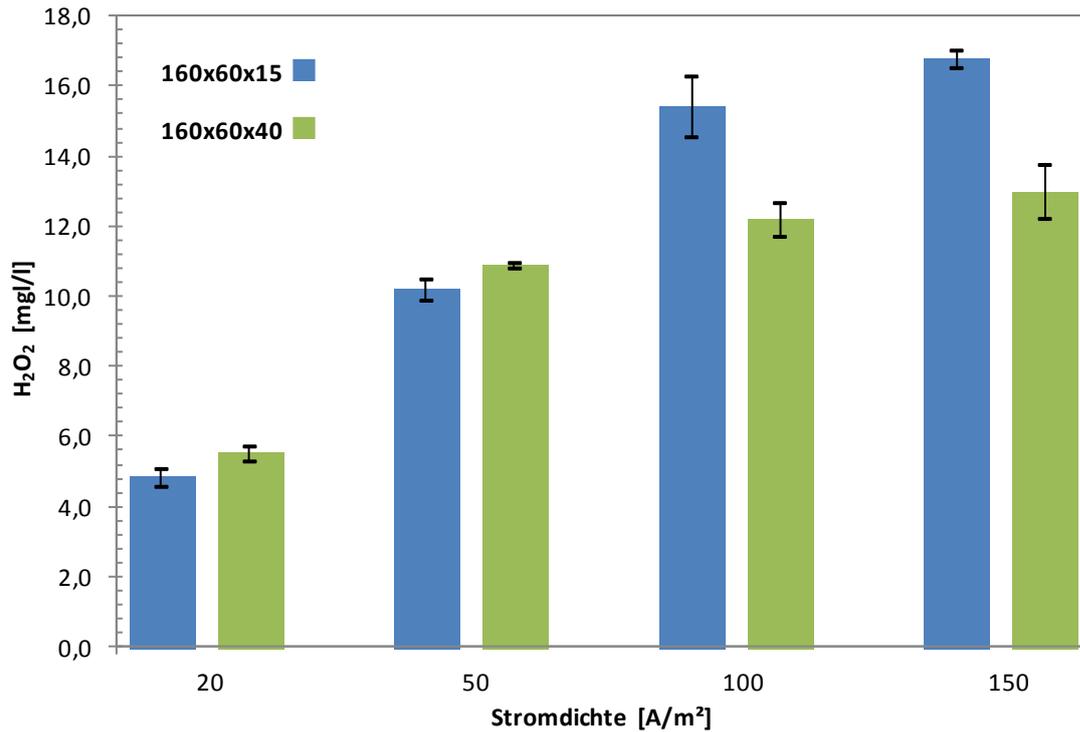


Abbildung 6-67: Kontinuierliche Insitu H_2O_2 -Generierung bei konstanter Durchströmung, Versuche: H2O2_V11 / H2O2_V12, Versuchsaufbau: Insitu H_2O_2 II, Anode: BDD-Platte, Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, $i = 20 - 150$ [A/m²], $A = 0,01$ [m], Porendichte RVC: 80 [ppi], Geometrie RVC = 160 x 60 x 15/40 [mm], $V_{Gas, O_2} = 600$ [NI/h], $\dot{V} = 25$ [l/h]

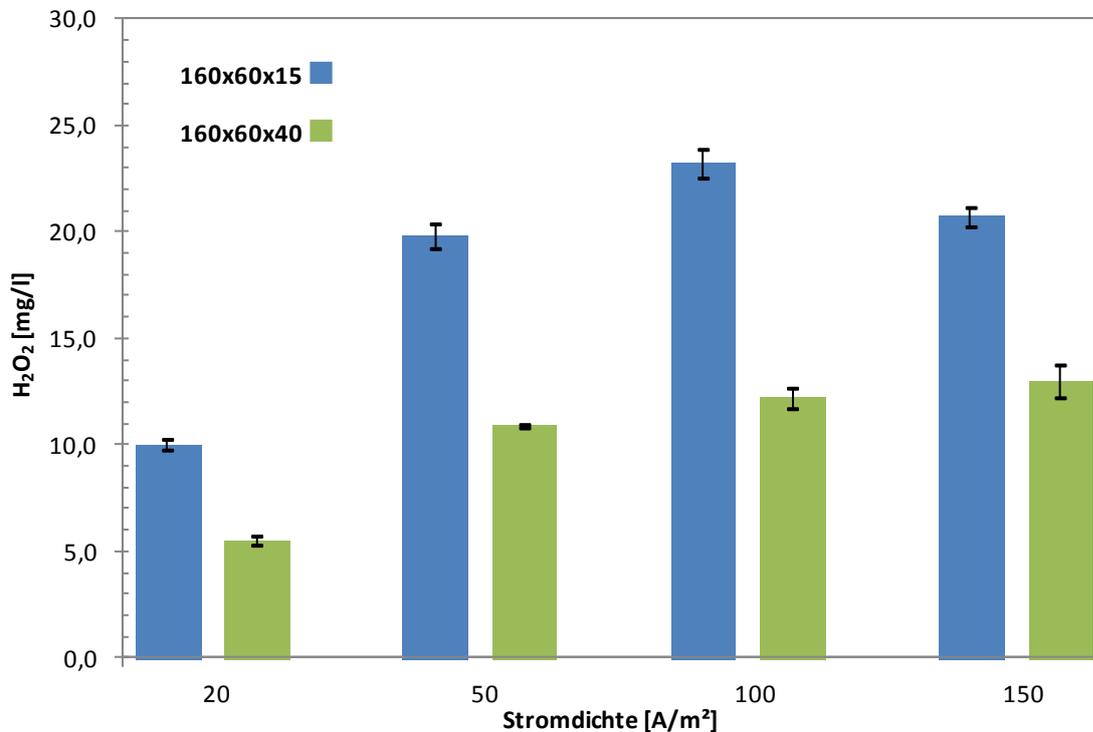


Abbildung 6-68: Kontinuierliche Insitu H_2O_2 -Generierung bei konstanter Verweilzeit, Versuche: H2O2_V11 / H2O2_V12, Versuchsaufbau: Insitu H_2O_2 II, Anode: BDD-Platte, Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, $i = 20 - 150$ [A/m²], $A = 0,01$ [m], Porendichte RVC: 80 [ppi], Geometrie RVC = 160 x 60 x 15/40 [mm], $V_{Gas, O_2} = 600$ [NI/h], $\dot{V} = 9,4 - 25$ [l/h], Verweilzeit = 55,3 [s]

Es wurde vermutet, dass die Strom- und Potentialverteilung in dreidimensionalen Elektroden nicht ideal ist. Dadurch waren nur Teile des RVC-Schwammes aktiv an der Elektrodenreaktion beteiligt, in den übrigen Bereichen der porösen Elektrode fand keine Reaktion statt. Die Untersuchungen von BROWN ET AL [50] an dreidimensionalen Elektroden in Durchflussreaktoren zeigen, dass, abhängig von der Stromdichte, eine unterschiedliche Stromverteilung in der Elektrode vorliegt. Bei niedrigem Zellenstrom (stromtransportlimitiertes Regime) ist kein Unterschied in der Stromverteilung über die Elektrodendicke zu verzeichnen. Bei steigendem Zellenstrom (stofftransportlimitiertes Regime) können deutliche Unterschiede in der Stromverteilung auftreten, resultierend durch verschiedene Grenzstromdichten und Stofftransportbedingungen in den dreidimensionalen Elektroden. Basierend auf den Versuchsdaten wurden in den weiteren Versuchen RVC-Schäume kleiner gleich 15 [mm] Dicke verwendet.

6.7.2 Elektrodengeometrie und Porendichte

Untersuchungen zum Einfluss der Länge und Dicke einer dreidimensionalen Elektrode auf die H_2O_2 -Generierung wurden im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. In diesen Versuchen wurde zusätzlich die Sauerstoffkonzentration am Ausgang der Elektrolysezelle gemessen, um über die verbrauchte Sauerstoffmenge Rückschlüsse auf die Reduktionsreaktion ziehen zu können. In der Publikation von GUTIÉRREZ ET AL [109] werden die Strömungsverhältnisse in einem elektrochemischen Durchflussreaktor bestückt mit einer RVC-Elektrode mit Strömungssimulationssoftware (CFD - computational fluid dynamic) untersucht. Positiv auf den Stoffaustausch wirkten sich Ein- und Auslaufzonen in der Elektrolysezelle aus. Auf Basis dieser Resultate wurde neben einer weiteren Verringerung der Elektrodendicke die Länge des RVC-Schwammes variiert, um die Strömungsbedingungen in der Zelle zu verbessern.

In Abbildung 6-69 wurde die insitu H_2O_2 -Generierung bei unterschiedlichen Stromdichten mit RVC-Dicken von 8 [mm] und 15 [mm] überprüft. Die Länge von 160 [mm] und Breite von 60 [mm] wurde konstant gehalten. Ein Vergleich des verbrauchten Sauerstoffes mit dem produzierten Wasserstoffperoxid zeigt, dass nach Formel 6-43 eine hohe Umsetzung in der Sauerstoffreduktion vorlag. Die unvollständige Reduktion von O_2 zu H_2O_2 erfolgte equimolar. Ungefähr 80 – 90 [Mol%] des gelösten Sauerstoffes wurden zu Wasserstoffperoxid umgesetzt. Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Elektrodendicken konnten nicht festgestellt werden, zudem war die berechnete Standardabweichung bei der Titration von Wasserstoffperoxid relativ groß. Mit dem 8 [mm] dicken RVC konnte gleich viel Sauerstoff reduziert werden wie mit dem 15 [mm] dicken Schaum

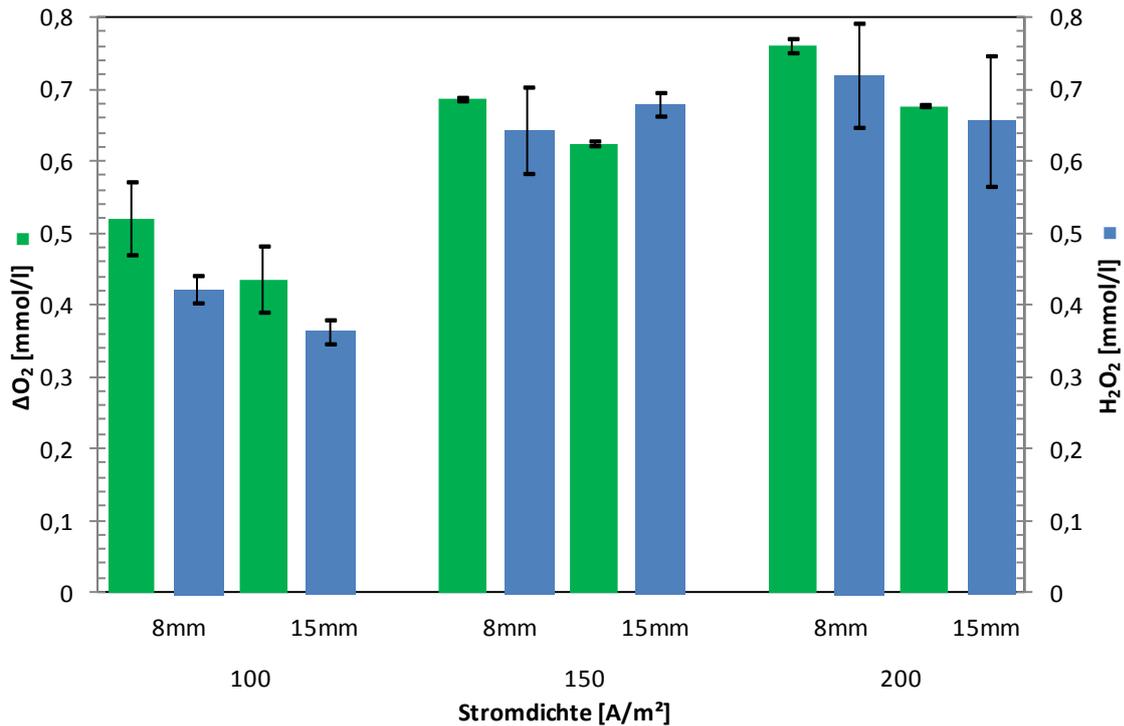


Abbildung 6-69: Kontinuierliche Insitu H_2O_2 -Generierung: Variation RVC-Dicke, Versuche: H2O2_V14_1/H2O2_V14_2, Versuchsaufbau: Insitu H_2O_2 II, Anode: IrO_2 , Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, $i = 100 - 200$ [A/m²], $A = 0,01$ [m], Porendichte RVC: 100 [ppi], Geometrie RVC = 160 x 60 x 8-15 [mm], $V_{Gas, O_2} = 600$ [NI/h], $\dot{V} = 25$ [l/h]

Durch die Verkürzung des RVC-Schaumes um ein Viertel wurde eine Ein- und Auslaufzone an der Elektrode erzeugt. Eine Veränderung der Elektrodenlänge bei konstanter Breite von 60 [mm] und Dicke von 8 [mm] brachte keine Verbesserung für die Erzeugung von Wasserstoffperoxid. Bei einer Stromdichte von 200 [A/m²] wurde um etwa 30 [%] weniger Wasserstoffperoxid bei einer RVC-Länge von 120 [mm] erzeugt als bei einer Elektrodenlänge von 160 [mm]. Es wird vermutet, dass die verminderte Elektrodenfläche der Grund für die geringere Wasserstoffperoxidgenerierung war (vgl. Abbildung 6-70).

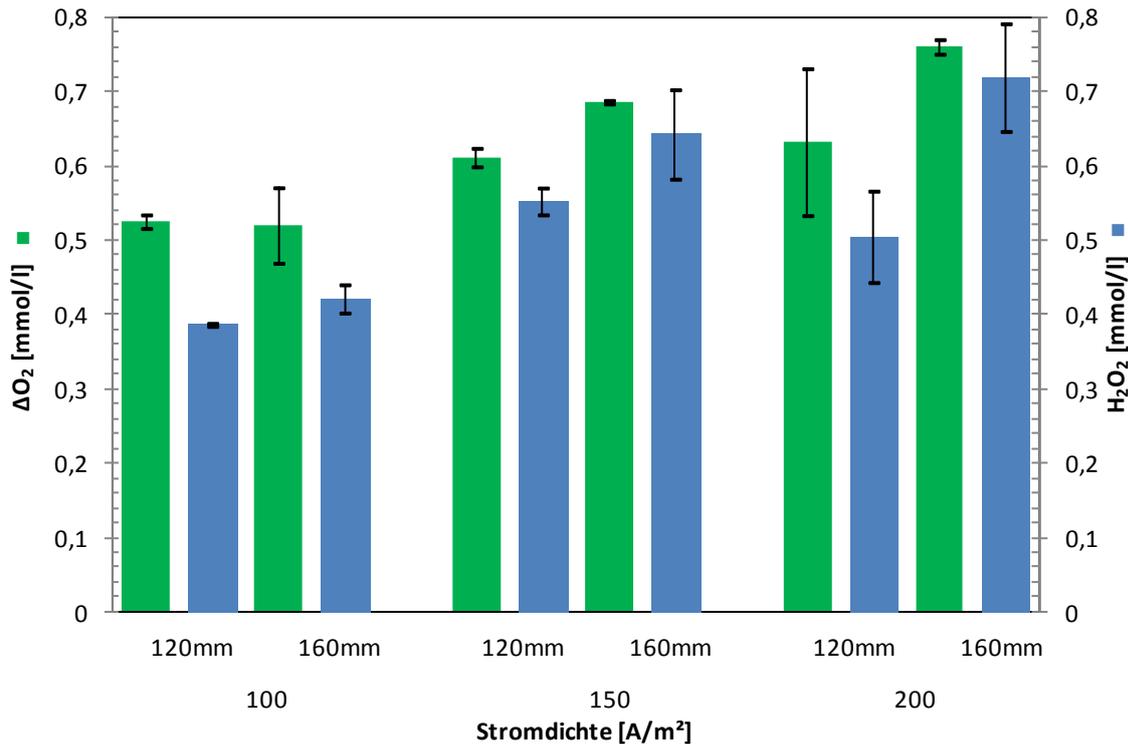


Abbildung 6-70: Kontinuierliche Insitu H₂O₂-Generierung: Variation RVC-Dicke, Versuch: H2O2_V14_2/H2O2_V14_4, Versuchsaufbau: Insitu H₂O₂ II, Anode: IrO₂, Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, $i = 100 - 200$ [A/m²], $A = 0,01$ [m], Porendichte RVC: 100 [ppi], Geometrie RVC = 160/120 x 60 x 8 [mm], $V_{\text{Gas, O}_2} = 600$ [NI/h], $\dot{V} = 25$ [l/h]

Untersuchungen mit unterschiedlichen Porendichten (100, 200 und 300 [ppi]) wurden mit einer RVC-Geometrie von 160 x 60 x 15 [mm] durchgeführt (vgl. Abbildung 6-71). Die Versuche mit den Kohlenstoffelektroden von einer Porendichte von 200 und 300 [ppi] zeigten, dass bei einer Stromdichte von 50 [A/m²] dieselbe H₂O₂-Konzentration wie mit einem RVC von 100 [ppi] bei doppelter Stromdichte zu erzielen war. Die höchste Wasserstoffperoxidmenge von 0,68 [mmol/l] (entspricht 23,09 [mg/l]) wurde bei einer Stromdichte von 150 [A/m²] mit einer Porendichte von 100 [ppi] erreicht. Sowohl der RVC mit 200 [ppi] als auch der RVC mit 300 [ppi] zeigten bei Stromdichten ab 100 [A/m²] keine Verbesserung der elektrochemischen O₂-Reduktion. Zudem verschlechterte sich das Verhältnis der molaren Umsetzung von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid deutlich. Die hohe Porendichte war ein Grund für einen höheren Strömungswiderstand und eine verstärkte Bypassströmung in der Zelle. Dadurch war mit Stofftransporthemmungen beim Ein- und Austritt des Elektrolyten in den porösen Schwamm zu rechnen. Trotz der deutlich höheren spezifischen Oberfläche bei einer Porendichte von 200 und 300 [ppi] wiesen diese Elektroden eine verminderte Leistung im Vergleich zum RVC mit einer Porendichte von 100 [ppi] auf. Beim Einsatz von dreidimensionalen Elektroden ist neben der großen Oberfläche das Strömungsverhalten in den Elektroden maßgeblich zu beachten.

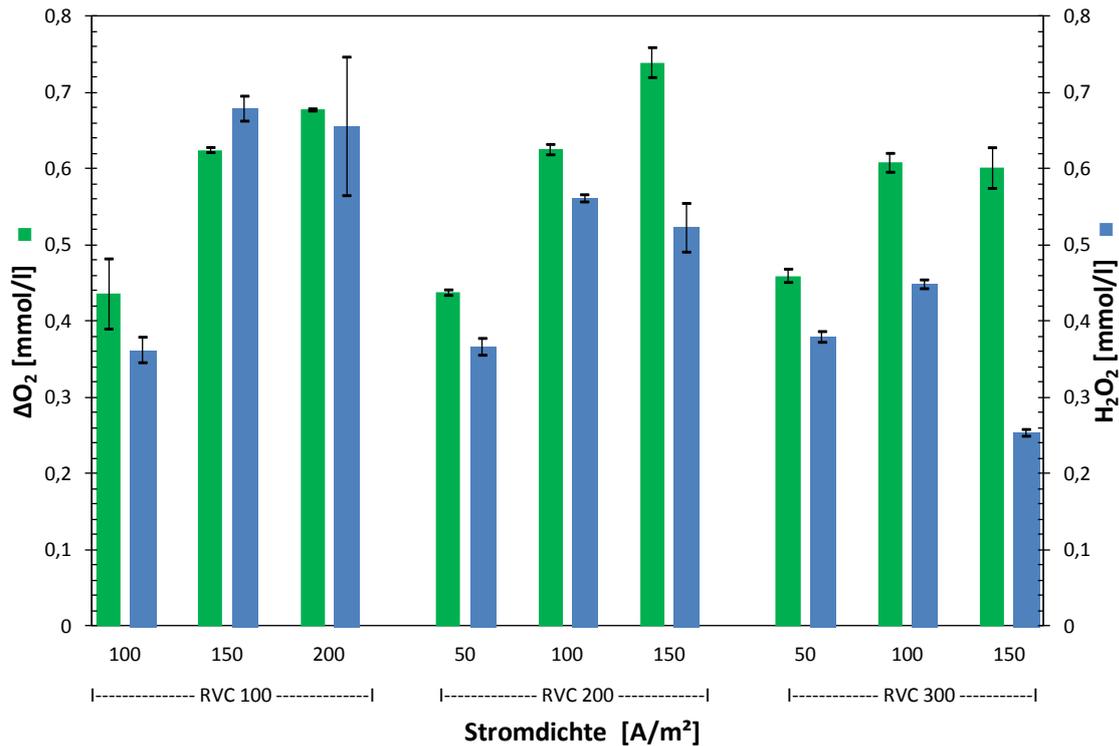


Abbildung 6-71: Kontinuierliche Insitu H_2O_2 -Generierung: Variation RVC-Porendichte, Versuche: H2O2_V14_1/H2O2_V15_1/H2O2_V15_2, Versuchsaufbau: Insitu H_2O_2 II, Anode: IrO_2 , Kathode: RVC/Kohlenstofffilz/CFC, $i = 50 - 150$ [A/m²], $A = 0,01$ [m], Porendichte RVC: 100/200/300 [ppi], Geometrie RVC = $160 \times 60 \times 15$ [mm], $V_{Gas, O_2} = 600$ [NI/h], $\dot{V} = 25$ [l/h]

Die Versuchsergebnisse der insitu H_2O_2 -Generierung zeigen, dass an der Kathode in Abhängigkeit von Elektrodengeometrie, Sauerstoffkonzentration, Stromdichte und Strömungsverhältnis Wasserstoffperoxid direkt im Elektrolyten erzeugt werden kann. Um ausreichende Mengen für den Einsatz in einem Advanced Oxidation Process zur Verfügung stellen zu können, ist eine Begasung mit Sauerstoff notwendig. Zusätzlich muss der Einfluss der Sauerstoffkonzentration im Abwasser auf andere Oxidationstechnologien (Photolyse, Fenton, Ozonierung) beachtet werden. In den Versuchen im System UV/ H_2O_2 (vgl. Kapitel 6.6.1.1) war ersichtlich, dass sich eine zu hohe Sauerstoffkonzentration aufgrund von Radikalfängerreaktionen im bestrahlten Abwasser negativ auf die Degradation der Schadstoffe auswirkte. Der Einsatz und die Kombination von elektrochemisch generiertem Wasserstoffperoxid müssen für jeden Anwendungsfall einzeln bewertet werden. Häufig ist von einer einfacheren und kostengünstigeren Prozessführung auszugehen, wenn eine synthetisch hergestellte, konzentrierte Wasserstoffperoxidlösung (30 – 50 [Gew. %]) verwendet wird.

7 Prozesskonfiguration: Zellkonstruktion und Scale-up

Auf Basis der Versuchsergebnisse zur elektrochemischen Oxidation von organischen Substanzen im Abwasser in Kapitel 6 kann der Einsatz eines elektrochemischen Verfahrens für unterschiedliche Problemstellungen bewertet werden. Bei der Umsetzung und Planung eines elektrochemischen Prozesses müssen die Kinetik, der Ladungs- und Stofftransport sowie der Energieverbrauch berücksichtigt werden. Diese Einflussfaktoren können maßgeblich durch den Aufbau und die Konstruktion des elektrochemischen Reaktors beeinflusst werden. Für den Scale-up einer Elektrolyse in den Produktionsmaßstab ist daher eine optimierte Zellkonstruktion notwendig, um hohe Ausbeuten zu erreichen und die Elektrolyse wirtschaftlich zu betreiben. Die Messdaten der Versuche zum Scale-up eines elektrochemischen Prozesses sind in Anhang B: zu finden.

7.1 Einflussfaktoren auf die Elektrolyse

Die Zellspannung setzt sich aus der Summe der Überspannungen und Einzelwiderstände im elektrochemischen System zusammen (vgl. Kapitel 3.1). In wässrigen Systemen ist der ohmsche Widerstand des Elektrolyten ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Zellspannung, welche den Energieverbrauch des Verfahrens bestimmt. Diese Einzelwiderstände können durch optimierte Betriebsparameter und durch die Zellkonstruktion verringert werden.

7.1.1 Spezifische Leitfähigkeit Elektrolyt

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird von der Konzentration und der Temperatur der Elektrolytlösung bestimmt. Mit steigender Ionenkonzentration nimmt die spezifische Leitfähigkeit nahezu linear zu. Bei gut in Wasser löslichen Substanzen wie H_2SO_4 oder NaOH ist ein Maximum zu beobachten, da aufgrund der Bildung von Ionenpaaren sehr starke Elektrolyte nicht mehr vollständig dissoziieren. Dies hat eine Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge (vgl. Abbildung 7-1). Mit steigender Temperatur nimmt wegen der höheren Ionenbeweglichkeit die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu. Bis etwa $80\text{ }^\circ\text{C}$ ist mit einem linearen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit abhängig von der Ionensorte zu rechnen (vgl. Abbildung 7-2) [11].

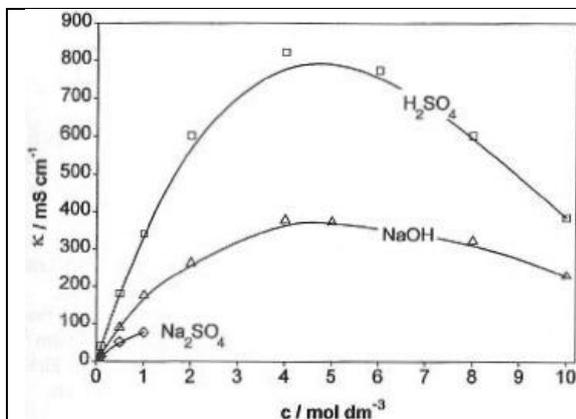


Abbildung 7-1: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit [11]

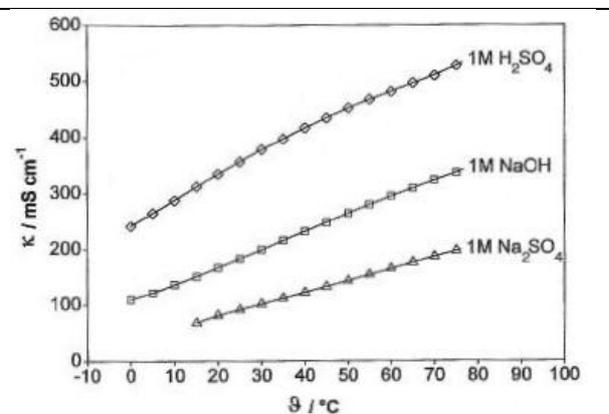


Abbildung 7-2: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit [11]

In Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 ist die Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte für verschiedene spezifische Leitfähigkeiten bei zwei unterschiedlichen Zellkonstruktionen gegenübergestellt. Umso niedriger die Ionenkonzentration im Elektrolyten, desto steiler war die Steigung der Zellspannung bei Erhöhung der Stromdichte. Mit einem Elektrodenpalt von 3 [mm] in Versuchsaufbau Elektrolyse II wurde bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] bei einer spezifischen Leitfähigkeit von 20 [mS/cm] eine Zellspannung von 6,9 [V] gemessen. Bei 5 [mS/cm] erhöhte sich die Spannung bei 500 [A/m²] auf 11,4 [V].

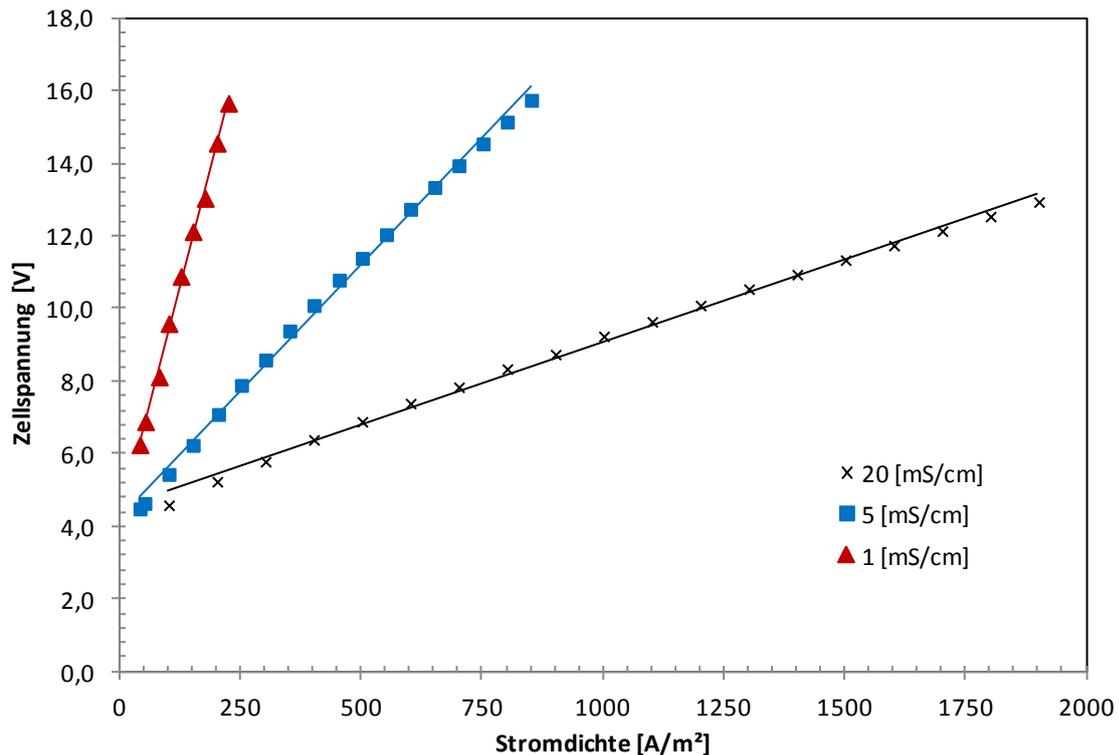


Abbildung 7-3: Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit der Leitfähigkeit, Versuch: U-I_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: H₂O/Na₂SO₄, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, Elektrodenpalt = 3 [mm], V = 3 [l], A = 0,02 [m²]

Im Versuchsaufbau Elektrolyse III wurde eine Elektrolysezelle mit einem Elektrodenpalt von 2 [mm] eingebaut. Dieser geringere Abstand zwischen den Elektroden im Vergleich zu der Zelle im Versuchsaufbau Elektrolyse II verringerte die Zellspannung deutlich. Bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] wies die Zellspannung mit einer spezifischen Leitfähigkeit von 20 [mS/cm] einen Wert von 6,75 [V] auf. Der Anstieg der Zellspannung auf 7,75 [V] bei 5 [mS/cm] war deutlich geringer als in Versuchsaufbau Elektrolyse II.

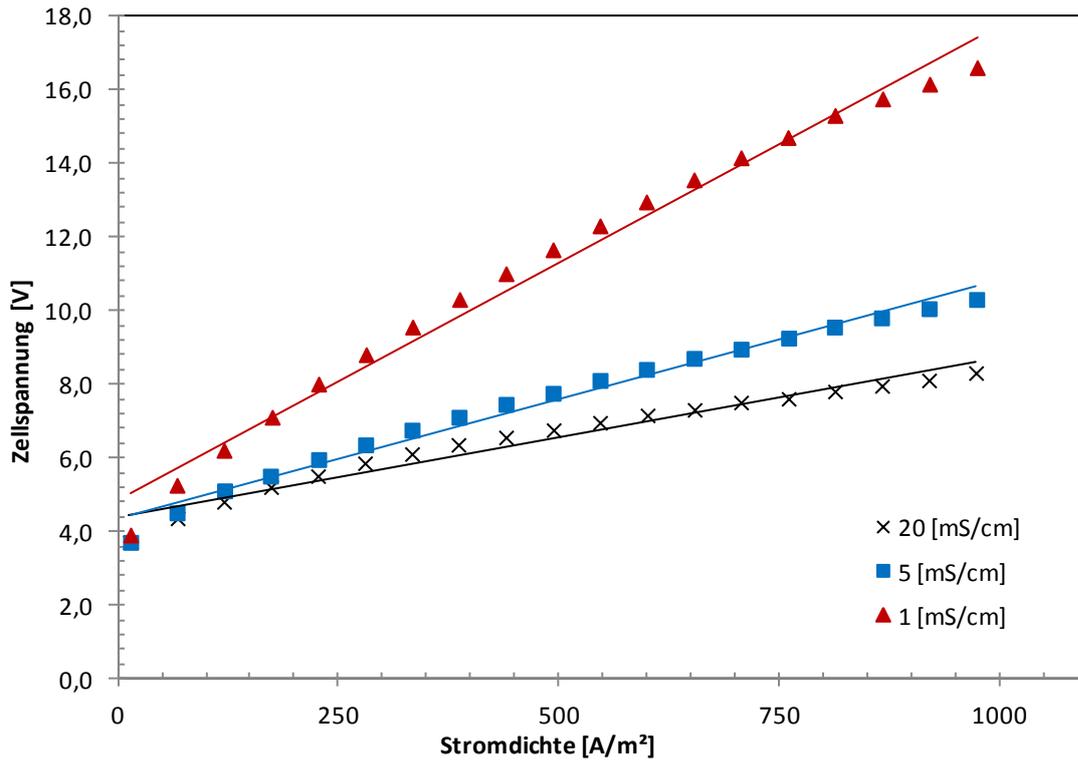


Abbildung 7-4: Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit der Leitfähigkeit, Versuch: U-I_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: H_2O/Na_2SO_4 , Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, Elektrodenabstand = 2 [mm], $V = 4,5$ [V], $A = 0,075$ [m²]

Tabelle 7-1 vergleicht die Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 [A/m] bei unterschiedlichen spezifischen Leitfähigkeiten zwischen den beiden Elektrolysezellen. Je größer der Elektrolytwiderstand desto stärker war der Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Zellspannung.

Tabelle 7-1: Vergleich Zellspannung Elektrolyse II/III bei 500 [A/m²]

	Elektrolyse II	Elektrolyse III
Elektrodenabstand	3 [mm]	2 [mm]
20 [mS/cm]	6,9 [V]	6,75 [V]
5 [mS/cm]	11,4 [V]	7,75 [V]
1 [mS/cm]	> 16 [V]	11,65 [V]

Der Verlauf der Zellspannung über die Stromdichte unter Variation der Temperatur ist in Abbildung 7-5 dargestellt. Bei konstanter Temperatur war ein linearer Anstieg der Zellspannung abhängig von der Stromdichte zu verzeichnen. Eine niedrige Temperatur im Elektrolyt hatte einen höheren Zellwiderstand und eine höhere Zellspannung zur Folge. Eine Erhöhung der Temperatur von 15 [°C] auf 45 [°C] resultierte in einer Verringerung der Zellspannung um 15,4 [%] bei 500 [A/m²] und 20,4 [%] bei 1500 [A/m²] (vgl. Tabelle 7-2).

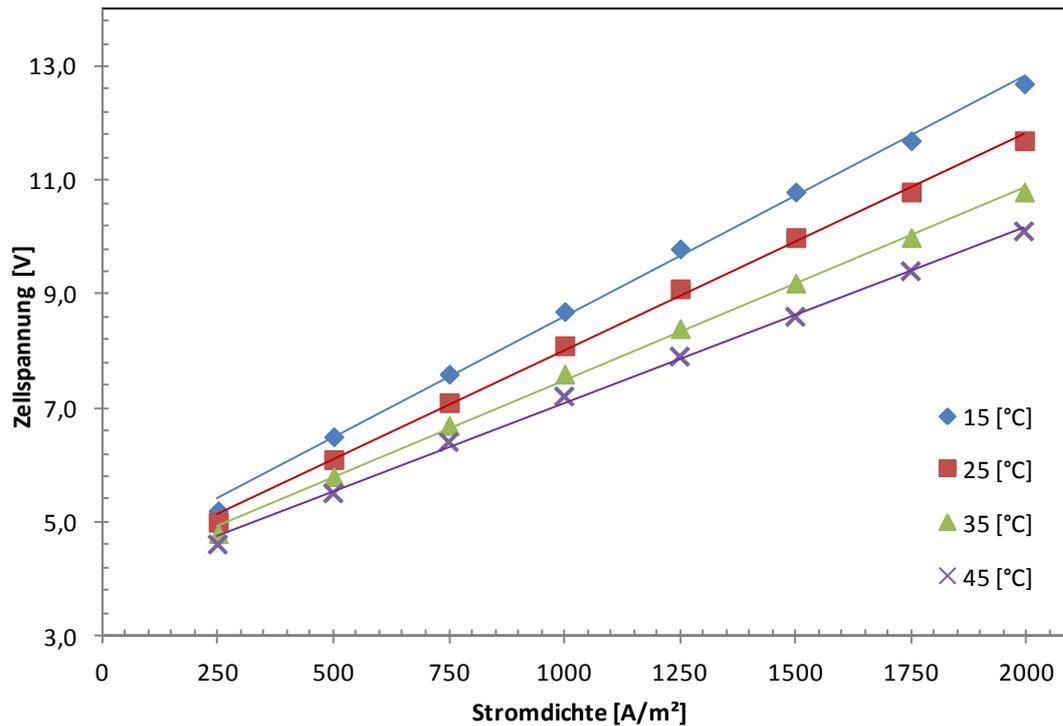


Abbildung 7-5: Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit der Temperatur, Versuch: U-I_V03, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: H₂O/Na₂SO₄, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, Elektrodenspalt = 3 [mm], V = 3 [l], A = 0,02 [m²]

Tabelle 7-2: Vergleich Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur

	500 [A/m ²]	1000 [A/m ²]	1500 [A/m ²]
15 [°C]	6,5 [V]	8,7 [V]	10,8 [V]
25 [°C]	6,1 [V]	8,1 [V]	10,0 [V]
35 [°C]	5,8 [V]	7,6 [V]	9,2 [V]
45 [°C]	5,5 [V]	7,2[V]	8,6 [V]

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Temperatur beeinflussen die Zellspannung in einem elektrochemischen Reaktor deutlich. In der elektrochemischen Abwasserbehandlung sind häufig große Unterschiede der spezifischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Abwässern zu verzeichnen (vgl. Messdaten Kapitel 6.5). Bei hohem ohmschen Widerstand des Elektrolyten ist ein Betrieb der Elektrolysen bei höheren Temperaturen sinnvoll, um die Zellspannung zu verringern und höhere Stromdichten erzielen zu können. Allerdings ist zu beachten, dass es für elektrochemische Reaktionen ein Temperaturoptimum geben kann. Eine beliebige Erhöhung der Temperatur darf aus dieser Empfehlung nicht abgeleitet werden.

7.1.2 Elektrodenspalt

In einer Elektrolysezelle soll der Stofftransport der im Elektrolyten gelösten, elektrochemisch aktiven Substanzen optimierte Strömungsbedingungen aufweisen, um eine möglichst hohe Grenzstromdichte zu erzielen. Zusätzlich sind eine gleichmäßige Stromverteilung in den Elektroden, eine geringe Zellspannung und eine robuste Zellkonstruktion notwendig [11]. Durch diese Maßnahmen können Reinigungs- und Wartungszyklen verringert und die Effizienz des Verfahrens gesteigert werden.

Die Wassermatrix von industriellen Abwässern beinhaltet häufig Substanzen, welche die elektrochemische Oxidation behindern können. Durch Ablagerungen von gelösten Metallen oder organischen und anorganischen Inhaltsstoffen an den Elektroden kann der Spalt zwischen den Elektroden verblockt werden. Ein Kurzschluss oder auch Beschädigungen in der Elektrolysezelle können die Folge sein. Zusätzlich müssen die Materialien in einem elektrochemischen Durchflussreaktor einem Überdruck standhalten, da der Strömungswiderstand der Elektrolysezelle entsprechende Drücke aufbaut. Infolge dieser Anforderungen an die Zellkonstruktion soll der Abstand zwischen den Elektroden einerseits möglichst gering sein, um gute Strömungsbedingungen und eine geringe Zellspannung zu erzielen, andererseits soll der Elektrodenspalt groß genug sein, um Verblockungen und hohe Strömungswiderstände zu vermeiden.

In der Regel beträgt der Elektrodenspalt in Durchflusszellen wenige Millimeter. Abbildung 7-6 zeigt den Anstieg der Zellspannung bei steigender Stromdichte in Abhängigkeit des Elektrodenspalt. Bei einem Abstand von 3 [mm] zwischen den Elektroden ist die Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 [A/m] um 1,5 [V] niedriger als bei einem Abstand von 6,5 [mm]. Dieser Unterschied in der Zellspannung nimmt bei höheren Stromdichten noch zu (vgl. Tabelle 7-3).

Tabelle 7-3: Vergleich Zellspannung in Abhängigkeit des Elektrodenspalt

	500 [A/m ²]	1000 [A/m ²]	1500 [A/m ²]
3 [mm]	6,5 [V]	8,4 [V]	10,0 [V]
6,5 [mm]	8,0 [V]	10,8 [V]	13,0 [V]

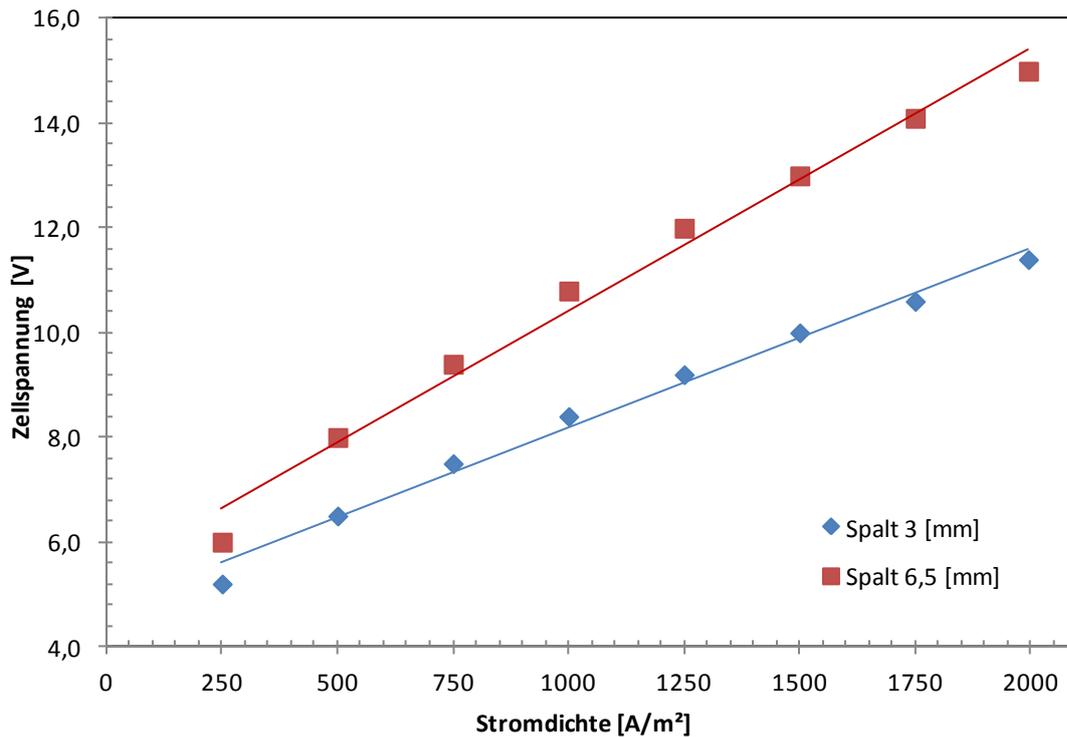


Abbildung 7-6: Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes, Versuch: U-I_V04, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $T = 25^\circ\text{C}$, $\sigma = 16,5 \text{ [mS/cm]}$, $V = 1 \text{ [l]}$, $A = 0,02 \text{ [m}^2\text{]}$

Der Abstand zwischen den Elektroden wirkt sich auch auf das Strömungsverhalten in der Zelle aus. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten an den Oberflächen der Elektroden verbessern den Stofftransport der Substanzen in der Elektrolysezelle. Dadurch wird die Grenzstromdichte abhängig von der Konzentration der Inhaltsstoffe erhöht. Dies hat zur Folge, dass die Grenze zwischen dem stromtransportkontrollierten und dem stofftransportkontrollierten Bereich zu geringeren Konzentrationen verschoben wird. Daraus resultieren eine Erhöhung des Stromnutzungsgrades und eine Effizienzsteigerung der Elektrolyse.

In Abbildung 7-7 ist der CSB-Verlauf in einer Elektrolysezelle bei unterschiedlichem Elektrodenabstand dargestellt. Ab einem Ladungseintrag von etwa 30 [Ah/l] wurde eine verbesserte CSB-Änderung mit einem Zellaufbau von 3 [mm] Elektrodenabstand verzeichnet. Dies war auf die verbesserten Strömungsbedingungen in der Elektrolysezelle zurückzuführen. Trotz höherem Strömungswiderstand ist ein möglichst geringer Abstand zwischen den Elektroden in einer Elektrolysezelle zu empfehlen. Eine deutliche Reduktion der Zellspannung sowie verbesserte Strömungs- und Stofftransportbedingungen können dadurch erreicht werden. Mögliche Verblockungen zwischen den Elektroden müssen durch entsprechende Reinigungsschritte und Vorbehandlungen berücksichtigt werden.

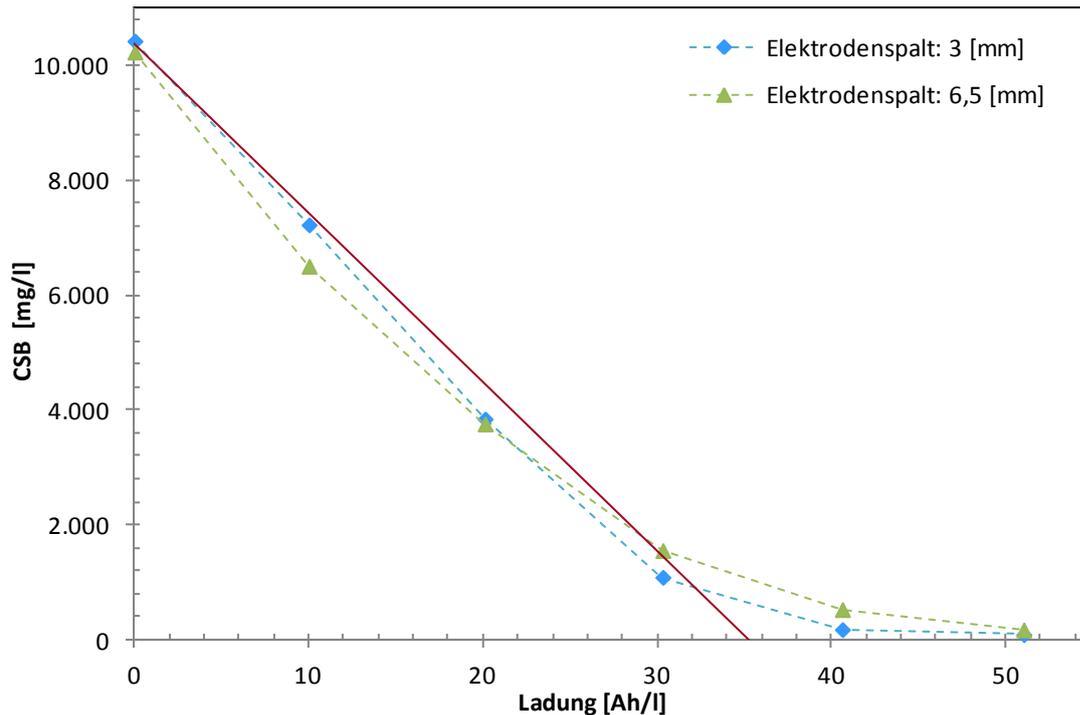


Abbildung 7-7: Vergleich CSB-Verlauf mit unterschiedlichen Elektrodenspalt, Versuche: Glu_V01/Glu_BE_V01, Versuchsaufbau: Elektrolyse II, Substanz: Glukose, Anode: BDD, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 10000$ [mg/l], $c_{0,C_6H_{12}O_6} = 10$ [g/l], $c_{0,Na_2SO_4} = 8$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 1$ [l], $\dot{V} = 80$ [l/h], $A = 0,02$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

7.1.3 Leitfähigkeit Elektrodenmaterial / Einfluss Turbulenzpromotor

Der Einzelwiderstand des Elektrodenmaterials kann durch die Auswahl von Materialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit verringert werden. Die Anode ist bei Direktoxidationsverfahren aufgrund ihrer Eigenschaften auf die bor-dotierte Diamantelektrode auf Niobsubstrat beschränkt. Als Kathode können aus Kostengründen Stahlkathoden oder CFC-Elektroden (kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff – carbon forced carbon) eingesetzt werden. Ein Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien in Tabelle 7-4 zeigt, dass die Zellspannung durch die Elektrodenwahl merklich beeinflusst werden kann.

Tabelle 7-4: Elektrische Leitfähigkeit Materialien [14,42,110]

Material	σ [S/cm]
Cu	$5,6 \times 10^5$
Pt	$1,0 \times 10^5$
Fe	$2 - 8 \times 10^4$
Nb	$7,1 \times 10^4$
Pb	$4,5 \times 10^4$
Ti	$1,8 \times 10^4$
CFC	$2 - 4 \times 10^2$
Graphit	$2,5 \times 10^2$
Diamant (BDD)	$0,2 - 1,25 \times 10^2$

Turbulenzpromotoren sind Kunststoffgitter, die im Elektrolytraum zwischen Anode und Kathode installiert werden. Aufgrund ihrer Gitterstruktur soll der Stofftransport beim Durchströmen der Elektrolysezelle erhöht werden. In den Publikationen von RALPH ET AL [38], BENGOA ET AL [111], GONZÁLEZ-GARCÍA ET AL [112] wurde der Einfluss von unterschiedlichen Turbulenzpromotoren (Geometrie und Materialien) auf den Stofftransportkoeffizienten in Labor – und Produktionszellen untersucht. Abhängig von den Elektrolyseparametern und den verwendeten Zellen konnte eine Verbesserung der Strömungsbedingungen erzielt werden.

Im Versuchsaufbau Elektrolyse II wurden standardmäßig Turbulenzpromotoren zur Verbesserung des Strömungsverhaltens in die Zelle eingebaut. Aufgrund des schmäleren Elektrodenspalt von 2 [mm] und der unterschiedlichen Zellkonstruktion im Versuchsaufbau Elektrolyse III war in der Regel kein zusätzliches Gitter zwischen den Elektroden installiert. Zur Überprüfung des Einflusses solcher Turbulenzpromotoren auf die Degradation von organischen Substanzen wurde in der Elektrolyse III ein Gitter eingebaut (Abbildung 7-8).

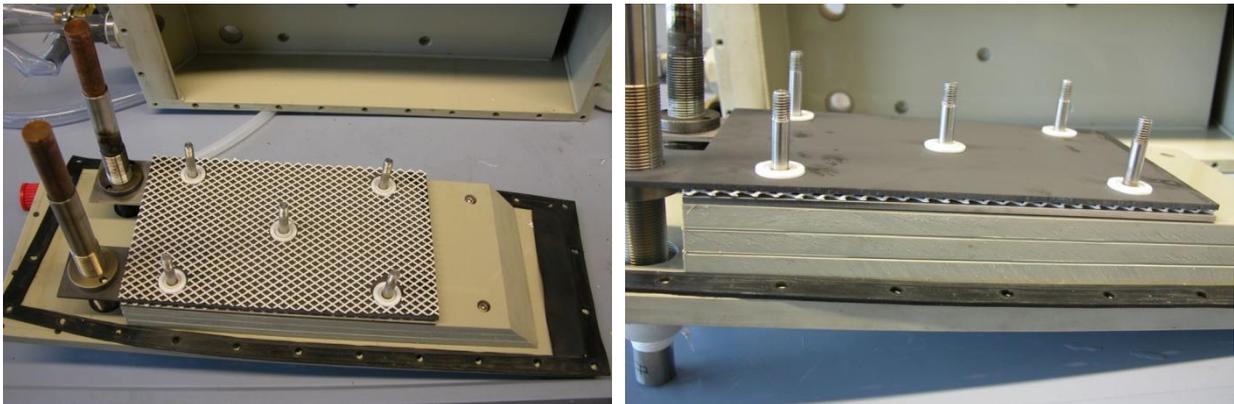


Abbildung 7-8: Turbulenzpromotor Versuchsaufbau Elektrolyse II

In Abbildung 7-9 sind die Degradationsverläufe von Zellkonstruktion mit CFC-Kathode und Edelstahlkathode sowie in Kombination mit einem Turbulenzpromotor dargestellt. Im Inset des Diagramms ist die Zellspannung über den Ladungseintrag aufgetragen. Durch den Einbau eines Turbulenzpromotors konnte keine Verbesserung im Degradationsverlauf erzielt werden. Speziell im stofftransportkontrollierten Bereich ab einem Ladungseintrag von etwa 20 [Ah/l] war kein Einfluss des Turbulenzpromotors messbar. Ein Vergleich der Zellspannungen zeigt, dass der niedrigste Wert mit der Edelstahlkathode erreicht werden konnte. Aufgrund der geringeren elektrischen Leitfähigkeit des CFC-Materials war die Zellspannung um durchschnittlich 0,3 [V] höher als mit der Edelstahlkathode. Durch die Verwendung des Kunststoffgitters in der Elektrolysezelle wurde der elektrische Widerstand in der Zelle erhöht. Im Gesamtsystem stieg die Zellspannung um etwa 0,4 [V] durch den Einbau des Turbulenzpromotors.

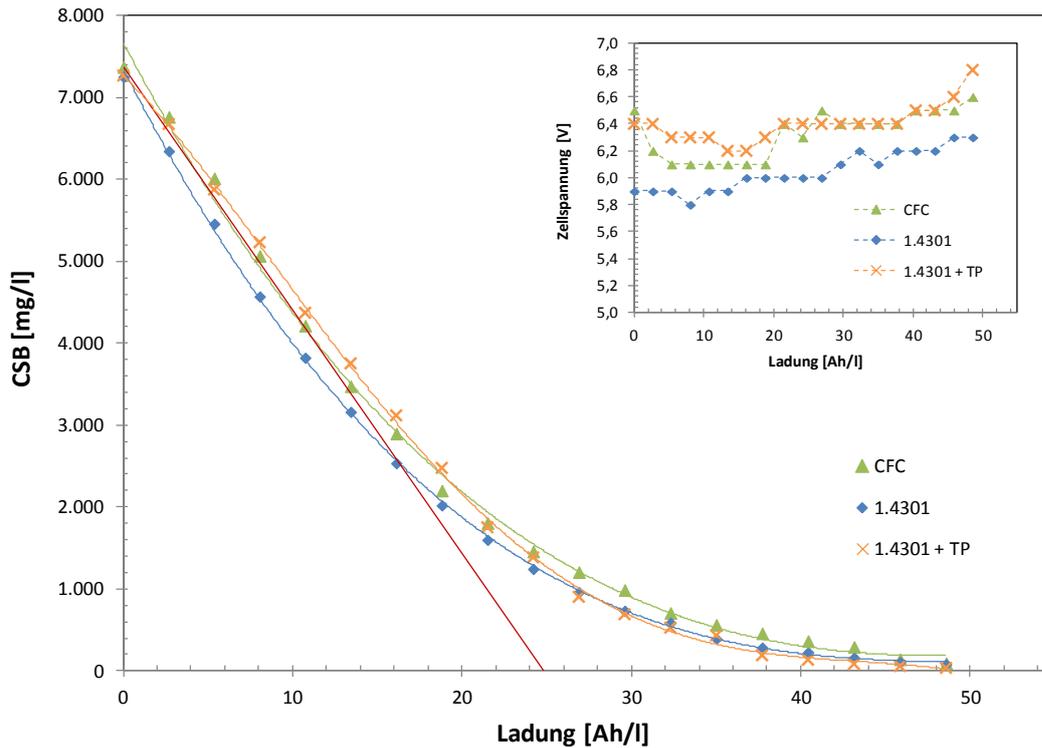


Abbildung 7-9: Vergleich CSB-Verlauf mit unterschiedlichen Kathodenmaterial, Versuche: Glu_CFC_V01 / Glu_Fe_V01 / Glu_Fe_V02, Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Glukose, Anode: BDD, Kathode: CFC/1.4301, $CSB_0 = 7400$ [mg/l], $C_{0,C_6H_{12}O_6} = 7,5$ [g/l], $C_{0,Na_2SO_4} = 8$ [g/l], $i = 500$ [A/m²], $V = 7$ [l], $\dot{V} = 500$ [l/h], $A = 0,075$ [m²]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die niedrigste Zellspannung bei einem typischen Degradationsverlauf wurde mit einer BDD-Niob-Anode und einer Edelmetallkathode ohne Turbulenzpromotor erreicht. Als Kathodenmaterial für Standardanwendungen ist Edelstahl zu empfehlen. Nur bei Beständigkeitsproblemen, wie hohen Chloridkonzentrationen im Abwasser, sind CFC-Elektroden zu bevorzugen. In der Zellkonstruktion Elektrolyse III sind Turbulenzpromotoren wenig vorteilhaft, da der Degradationsverlauf nicht verbessert wurde, die Zellspannung aber anstieg. Im Versuchsaufbau Elektrolyse II wurden weiterhin Kunststoffgitter zur Strömungsverbesserung verwendet. Bei breiterem Elektrodenspalt war mit einem größeren Einfluss von Turbulenzpromotoren auf das Strömungsverhalten zu rechnen. Abhängig von der Zellkonstruktion und dem Elektrodenspalt ist über den Einbau von strömungsverbessernden Materialien in die Elektrolysezelle individuell zu entscheiden und deren Effekt gegebenenfalls mit Versuchen zu überprüfen.

7.2 Scale-up von Elektrolysezellen

Der Scale-up von Elektrolysezellen in den industriellen Maßstab stellt eine Reihe von Anforderungen an die Konstruktion und an die Materialien. Anhand folgender Überlegungen muss das Zelldesign an die jeweiligen elektrochemischen Anwendungen angepasst werden [11]:

- Zellaufbau
- Elektrodenstruktur (zwei-, dreidimensional)
- Ausführung der Elektroden (monopolar, bipolar)
- Art der Elektrolyten
- Elektrolytführung
- Art des Stofftransportes (Diffusion, Migration, Konvektion)

Alle diese Aspekte beeinflussen sich gegenseitig und können nur als Summe ihrer Eigenschaften bewertet werden. Einen Überblick dieser Einflussfaktoren und deren Beeinflussung ist in Abbildung 7-10 dargestellt. Basierend auf diesen Überlegungen sind unterschiedliche Reaktorbauformen möglich.

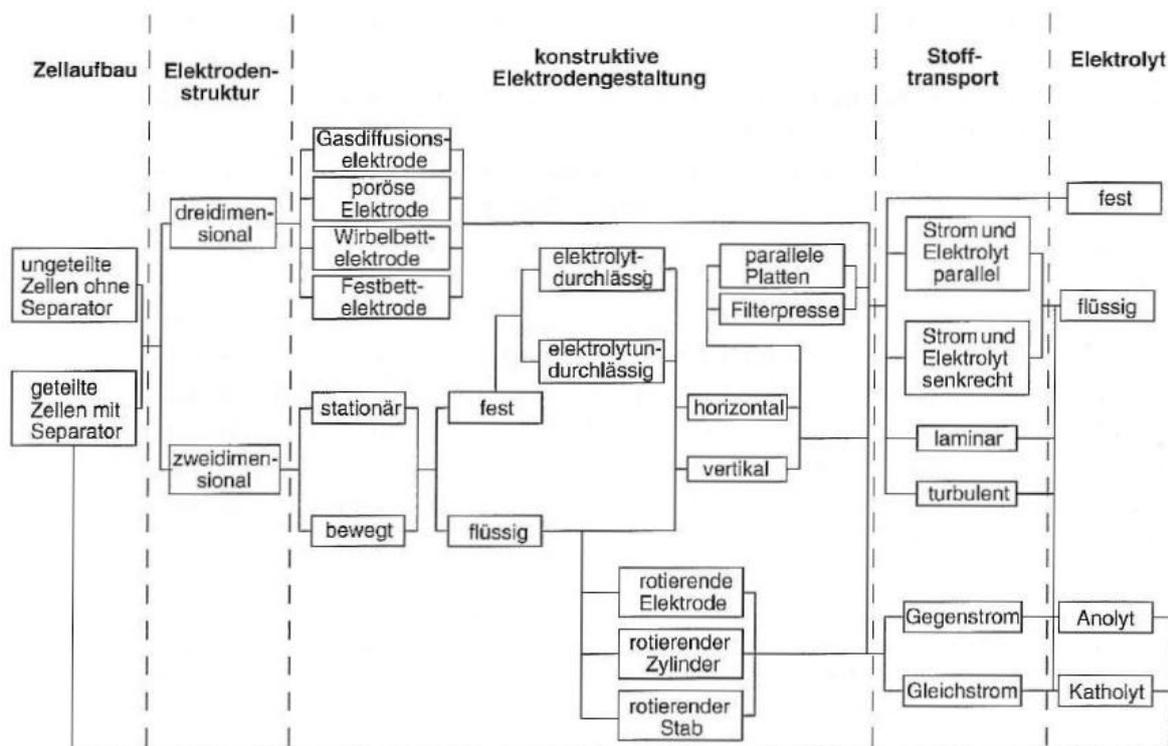


Abbildung 7-10: Entscheidungsbaum für die Zellkonstruktion [11]

Als Ziele können bei der Entwicklung eines elektrochemischen Reaktors eine einfache Konstruktion der einzelnen Komponenten, eine universelle Einsetzbarkeit für eine Vielzahl von Elektrodentypen, eine gleichmäßige Stromverteilung im Zellstapel, ein regelbarer Stofftransport in den Zellen und eine einfache Maßstabsvergrößerung gesehen werden. Besonderes Augenmerk ist auf die Verschaltung und die Stromkontaktierung der einzelnen Elektroden zu legen.

In einer monopolen Verschaltung fließt durch jedes Elektrodenpaar der Zellenstrom I_z . Der Gesamtstrom I_{ges} ergibt sich aus der Multiplikation mit der Anzahl der Elektrodenpaare p . Die Spannung einer Zelle U_z ist zugleich die Gesamtspannung U_R des Reaktors.

Bei bipolarer Bauweise entspricht der Zellenstrom I_z dem Gesamtstrom des Zellenstapels. Die Reaktorspannung U_R errechnet sich aus dem Produkt der Zellspannung eines Elektrodenpaares U_z und der Anzahl der installierten Zellen s . Die Eigenschaften von monopolen und bipolaren Elektrolysezellen sind in Tabelle 7-5 gegenübergestellt. Abbildung 7-11 zeigt eine mögliche Verschaltungsvariante einer monopolen und bipolaren Zelle. Je nach serieller und paralleler Verschaltung sind auch Kombinationen dieser beiden Varianten möglich [11].

Tabelle 7-5: Vergleich einer monopolen und bipolaren Verschaltung

	monopolar	bipolar
Strom	$I_{ges} = p \times I_z$	$I_{ges} = I_z$
Reaktorspannung	$U_R = U_z$	$U_R = s \times U_z$
Gleichrichter	Hoher Strom bei kleiner Spannung	Kleiner Strom bei hoher Spannung
Sicherheit	Geringe Gefahr aufgrund geringer Spannung	Gefahr durch hohe Spannung
Strömungsführung	Einfach	Komplex
Instandhaltung	Einfach	komplex

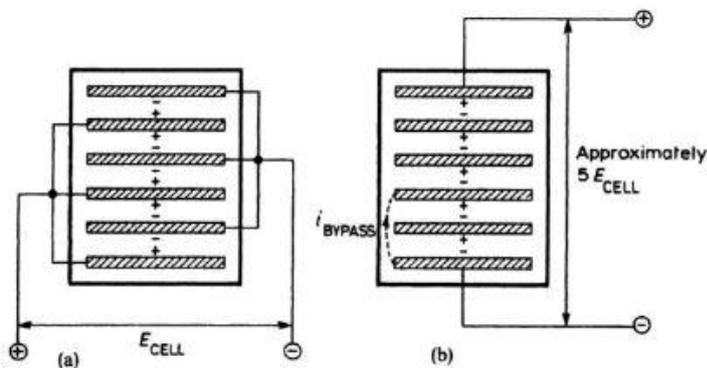


Abbildung 7-11: (a) monopolare und (b) bipolare Verschaltung [14]

Beispiele für unterschiedliche Reaktorbauformen und Verschaltungen von Zellen sind in der Literatur nach SCHMIDT [11] und PLETCHER UND WALSH [14] nachzuschlagen. Industrielle elektrochemische Synthesen im Größenbereich von 10 – 50 [m²] Elektrodenfläche und mehreren hundert Einzelzellen werden meist mit Filterpressenreaktoren realisiert.

7.2.1 Konstruktion Prototyp

Pilotanlagen ausgestattet mit BDD-Elektroden sind weltweit nur wenige bekannt. HAENNI ET AL [42] beschreibt einen Elektrodenstack, bestehend aus 18 Einzelelektroden zu je 8,25 x 40 [cm] Elektrodenfläche und einer Gesamtfläche von 1 [m²]. In den Publikationen von ANGLADA ET AL [81,113] und URTIAGA ET AL [114] wird eine elektrochemische Abwasserbehandlung in einer Pilotanlage mit 150 Einzelzellen und je 70 [cm²] Elektrodenfläche durchführt. Insgesamt stand eine BDD-Anodenfläche von 1,05 [m²] zur Verfügung.

Elektrolysezellen ausgestattet mit bor-dotierten Diamantelektroden stellen zusätzliche Anforderungen an die Planung und Konstruktion. Aufgrund der Diamantbeschichtung im HFCVD-Verfahren sind Einschränkungen bei der Geometrie und dem Material der Elektroden gegeben (vgl. Kapitel 6.1.5). Die größtmögliche Elektrodengeometrie beträgt derzeit 50 x 15 [cm], welche durch die Abmessungen der Ofenkammer beschränkt ist. Als Elektrodenmaterial wird in der Regel Niob verwendet. Wegen des hohen Materialpreises und der kostenintensiven Beschichtung müssen BDD-Elektroden möglichst effektiv unter Ausnutzung der gesamten Fläche eingesetzt werden. Die geringste Materialmenge wird bei beidseitiger Beschichtung einer Niobplatte erreicht. Infolgedessen ist eine Elektrodenkonfiguration vorteilhaft, in der beide diamantbeschichteten Seiten der Elektrode als Anode wirken. Zusätzlich soll durch die Stromkontaktierung der Elektrode keine aktive Elektrodenfläche verloren gehen.

Auf Turbulenzpromotoren wurde bei der Konstruktion der Zellen verzichtet, da der Elektrodenspalt möglichst gering sein sollte. Die Versuchsergebnisse mit einer Laborzelle und ähnlicher Elektrodengeometrie zeigten, dass bei Elektrodenabständen von wenigen Millimetern und der Verwendung von Turbulenzpromotoren keine Verbesserung der CSB-Änderung gemessen werden konnte (vgl. Kapitel 7.1.3)

Aufgrund der besonderen Ansprüche an die Elektrolysezelle und der nicht vorhandenen Verfügbarkeit von BDD-Anlagen mit mehreren Quadratmetern Anodenfläche wurden die Planung und Konstruktion eines Prototyps durchgeführt. Als Einsatzort dieser eigenentwickelten BDD-Elektrolysezelle wurde die mobile Abwasserpilotanlage von VTU Engineering GmbH festgelegt (vgl. Kapitel 5.2). Mit der Firma IB Steiner Ingenieurbüro für Kunststofftechnik wurde die Ideenfindung, Planung, Konstruktion und die Fertigung der Kunststoffelemente durchgeführt. Für alle anderen Teile, wie Elektroden oder Stromzuführungen, wurden Angebote eingeholt.

Nach Erstellung eines detaillierten Anforderungsprofils wurden folgende Punkte als wesentliche Anforderungen definiert [115]:

- Aktive Anodenfläche möglichst groß bei möglichst geringem Volumen
- Abmessungen der Elektroden mit 50 x 15 [cm] festgelegt
- Ein Zufluss und ein Abfluss für das Medium
- Anzahl der Verbindungen so gering wie möglich
- Anzahl der Komponenten so gering wie möglich
- Gewicht so gering wie möglich
- Geometrie und Design so wirtschaftlich wie möglich
- Ausreichend Querschnitt im Bereich der Stromaufgeber zur Leitung des elektrischen Stromes zur Vermeidung von Temperaturspitzen
- Gleichmäßige Verteilung der Strömung innerhalb der Zelle, um einen möglichst guten Stofftransport zu erreichen
- Skalierbarkeit innerhalb einer Zelle zur Anpassung an die erforderliche Leistung
- Vermeidung von Strömungsschatten und Vermeidung von Gasansammlungen innerhalb der Zelle
- Statische Belastung durch wirksamen Innendruck, Eigengewicht und Medium
- Einsatztemperatur zwischen +10 [°C] und +50 [°C]
- Ausreichende Beständigkeit der Materialien bei oxidativen Bedingungen
- Herstellkosten so gering wie möglich
- Produktlebensdauer mindestens 20.000 Stunden

7.2.1.1 Machbarkeitsstudie / Lösungsfindung

Zu Beginn der Prototypenentwicklung wurden die Hauptkomponenten basierend auf dem Anforderungsprofil definiert. Aufgrund der vorgegebenen Elektrodengeometrie wurden die Elektrolysezelle und deren Funktionen an die Elektroden angepasst. Um eine größtmögliche BDD-Anodenfläche bei einfacher Zellkonstruktion realisieren zu können, wurde eine monopolare Verschaltungsvariante mit einer beidseitig wirkenden Anodenfläche festgelegt. Abbildung 7-12 zeigt ein Funktionsdiagramm der Elektrolysebestandteile, deren Einzelfunktionen und deren Wirkung auf die anderen Hauptteile. Folgende Komponenten waren in jeden Fall für die Funktion der Elektrolysezelle erforderlich:

- Mantel
- Anode
- Kathode
- Stromaufgeber
- Anschluss

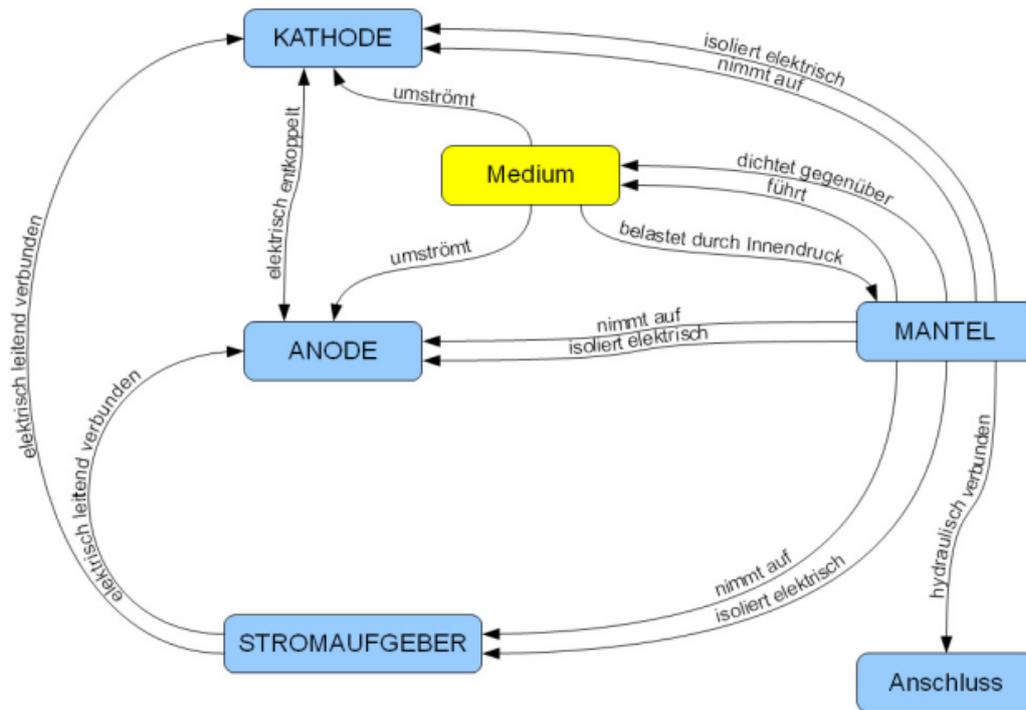


Abbildung 7-12: Funktionsdiagramm Baugruppen Elektrolysezelle [115]

Der Mantel hatte für die Konstruktion wesentliche Aufgaben und Funktionen:

- Funktion A: „Aufnahme der Elektroden“
- Funktion B: „Aufnahme der Stromaufgeber“
- Funktion C: „Führung des Mediums“
- Funktion D: „Abdichtung gegenüber dem Medium“
- Funktion E: „Aufnahme des Innendrucks“
- Funktion F: „Hydraulische Verbindung zum Anschluss“
- Funktion G: „Kontaktierung der Elektroden“

Die Funktionen D: „Abdichtung gegenüber dem Medium“, E: „Aufnahme des Innendrucks“ und F: „Kontaktierung der Elektroden“ konnten durch die Verwendung von Standardelementen ausgelegt werden. Für diese Funktionen wurde daher keine separate Lösungsfindung durchgeführt. Für die Funktionen A: „Aufnahme der Elektroden“, B: „Aufnahme der Stromaufgeber“, C: „Führung des Mediums“ und G: „Kontaktierung der Elektroden“ wurden verschiedene Lösungsansätze erarbeitet. Anhand dieser Varianten wurde die finale Konstruktion des Prototyps bewertet, geplant und gefertigt.

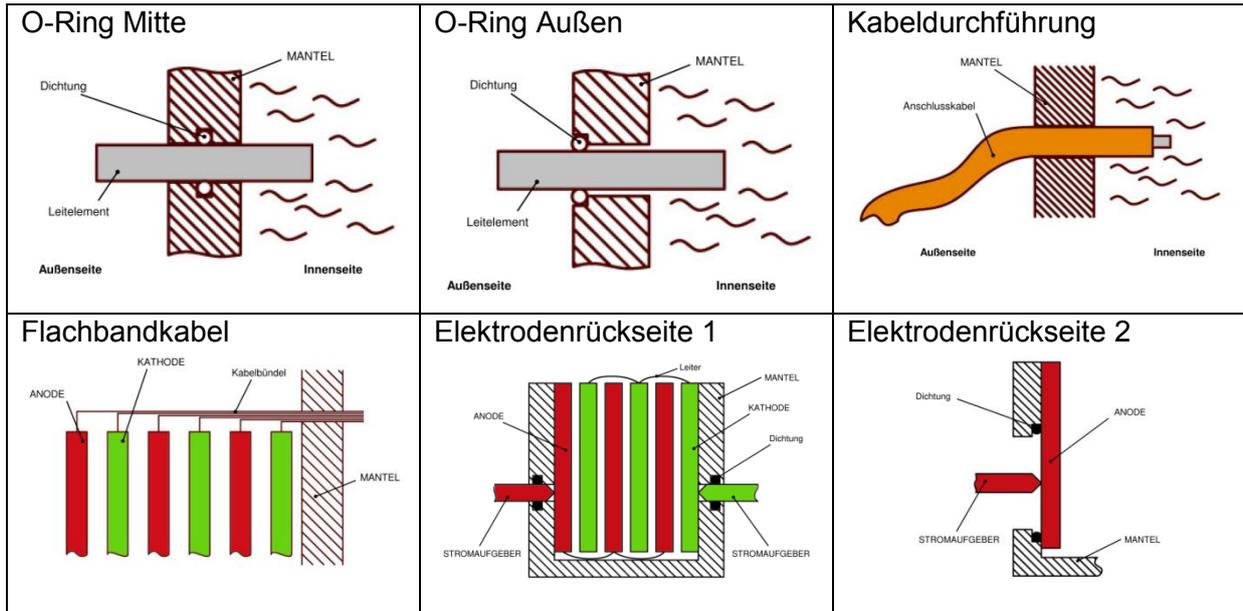
Die Funktion A: „Aufnahme der Elektroden“ umfasste die Aufgabe die Elektroden fest, aber zu Wartungs- und Montagezwecken lösbar, mit dem Mantel zu verbinden. Anode und Kathode mussten elektrisch entkoppelt sein und ein definierter Elektrodenpalt zwischen den Elektroden war ein Kriterium für die Lösungsfindung. Ein möglichst konstanter Abstand zwischen den Elektroden wurde in Abhängigkeit der statischen und dynamischen Belastungen infolge von Innendruck, Strömung oder Temperatur angestrebt. Zusätzlich sollten Verzugsverformungen der Elektrode aufgrund von Fertigungstoleranzen ausgeglichen werden. In Tabelle 7-6 sind die verschiedenen Lösungsvorschläge für die Aufnahme der Elektrode im Mantel abgebildet.

Tabelle 7-6: Lösungsvorschläge Funktion A [115]

<p>Führungsnuten</p>	<p>Führungsrillen</p>	<p>Schraubklemme</p>
<p>Distanzfedern</p>	<p>Kopfkontaktierung oben</p>	<p>Kopfkontaktierung seitlich</p>
<p>Rahmenkontaktierung</p>	<p>Seitliche Kontaktierung</p>	

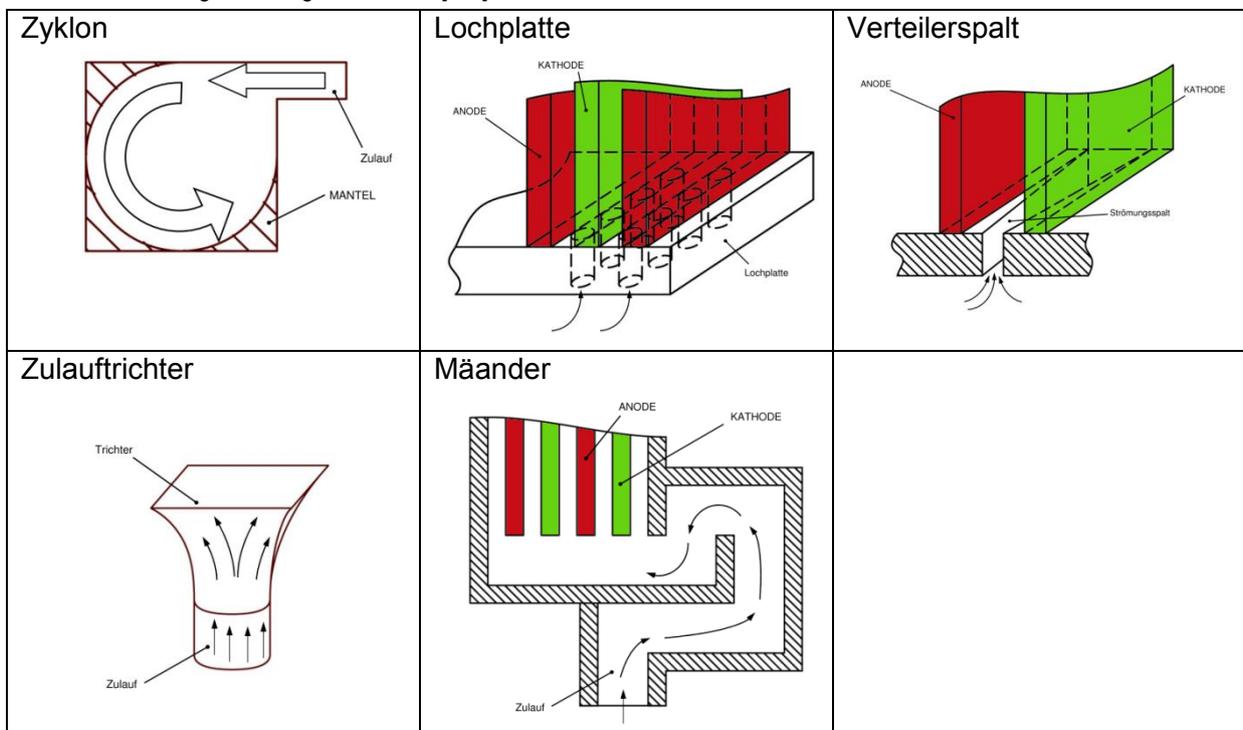
Funktion B: „Aufnahme der Stromaufgeber“ sollte den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden und einem Gleichrichter herstellen. Neben einer elektrisch isolierenden Verbindung zwischen Stromaufgeber und Mantel war eine Dichtungsfunktion zwingend notwendig, da der Stromaufgeber durch den Mantel nach außen geführt werden musste. Lösungsansätze für diese Anforderungen sind in Tabelle 7-7 dargestellt.

Tabelle 7-7: Lösungsvorschläge Funktion B [115]



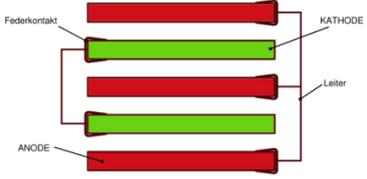
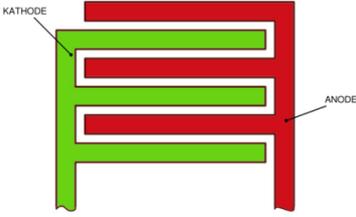
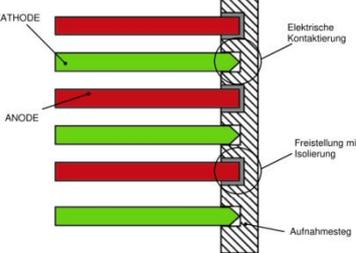
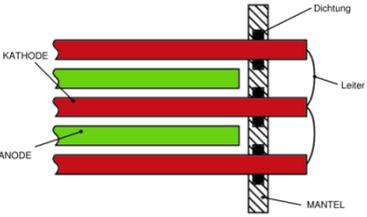
Eine gleichmäßige Verteilung des Mediums zwischen den Elektroden war die Hauptaufgabe der Funktion C: „Führung des Mediums“. Zusätzlich sollte ein zuverlässiger Austrag aus der Zelle von dem Medium sowie anderen Inhaltsstoffen (Schwebestoffe, Gasblasen) durch entsprechende Strömungsführung gegeben sein. Tabelle 7-8 gibt einen Überblick über mögliche Varianten.

Tabelle 7-8: Lösungsvorschläge Funktion C [115]



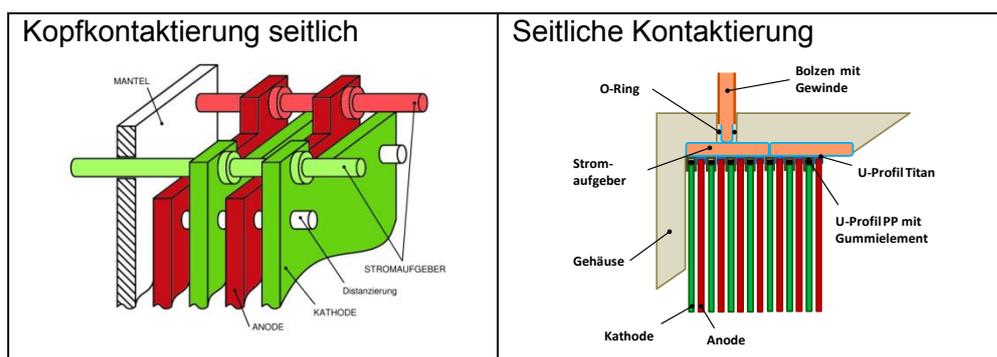
In Funktion G: „Kontaktierung der Elektroden“ war die Aufgabe, die Kontaktierung der Elektroden untereinander sicherzustellen, wobei keine elektrische leitende Verbindung zwischen Anoden und Kathoden bestehen durfte. In Tabelle 7-9 sind die Lösungsvorschläge gegenübergestellt.

Tabelle 7-9: Lösungsvorschläge Funktion G [115]

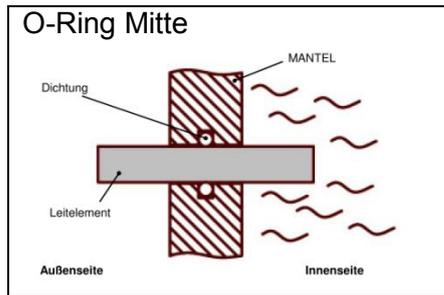
<p>Federkontakte</p> 	<p>Direkte Verbindung</p> 	<p>Leitende Distanzierung</p> 
<p>Verbindung außen</p> 		

Nach Bewertung der einzelnen Vorschläge in Bezug auf Funktion, Eigenschaften, Kosten, Konstruktion und Zuverlässigkeit wurden folgende Varianten für die Prototypenfertigung gewählt:

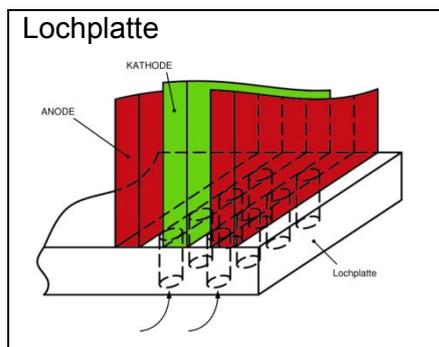
- Funktion A: „Aufnahme der Elektroden“



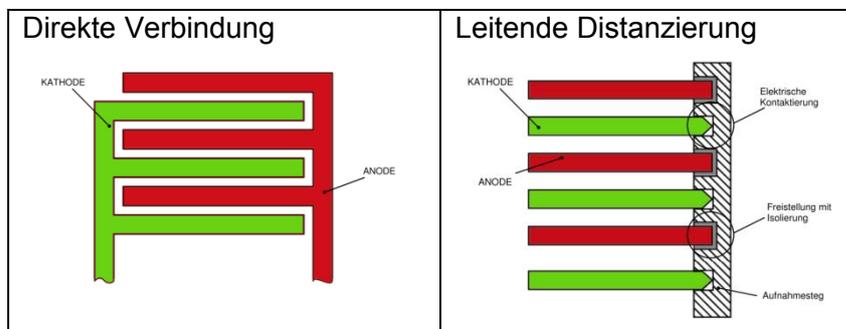
- Funktion B: „Aufnahme der Stromaufgeber“



- Funktion C: „Führung des Mediums“



- Funktion G: „Kontaktierung der Elektroden“



Aufgrund gleich guter Bewertung von jeweils zwei möglichen Varianten bei Funktion A und Funktion G wurden zwei unterschiedliche Elektrolysezellenprototypen gefertigt, um im Betrieb die jeweiligen Funktionen überprüfen zu können. Eine Elektrolysezelle wurde mit der Kopfkontaktierung seitlich und einer direkten Schraubverbindung zwischen den Elektroden geplant, die andere Zelle war mit der seitlichen Kontaktierung und einer leitenden Distanzierung über U-Profile ausgestattet. Zusätzlich wurden die Zellen so entworfen, dass ein Umrüsten von der einen auf die andere Variante möglich war.

7.2.1.2 Materialien

Bei der Auswahl der Materialien wurden folgende chemische Anforderungen an die Materialien gestellt (vgl. Tabelle 7-10).

Tabelle 7-10: Beständigkeit gegenüber Chemikalien in Wasser

<ul style="list-style-type: none"> pH-Wert zwischen 2 und 12 Chloride max. 10 [g/l] Fluoride max. 1 [g/l] Ozon max. 5 [mg/l] Wasserstoff Carbonate max. 15 [g/l] Sulfate max. 15 [g/l] 	<ul style="list-style-type: none"> Org. Lösungsmittel max. 10 [g/l] Wasserstoffperoxid max. 30 [g/l] Schmier- und Industriefette Natronlauge max. 50 [g/l] Salzsäure max. 50 [g/l] Schwefelsäure max. 50 [g/l]
---	--

Anhand dieser Kriterien wurde verschiedene Kunststoffe auf deren chemische Beständigkeit (vgl. Tabelle 7-11) und deren Materialeigenschaften (vgl. Tabelle 7-12) überprüft.

Tabelle 7-11: Chemische Beständigkeit Kunststoffe [115], k.A. (keine Angabe)

Medium	PE-HD	PP	ABS	PMMA	POM	PC	PA 6	PVC	PBT	PES	PPS	PPE	PEEK	LCP
Saure und basische Lösungen	o	o	o	-	-	-	-	+	-	o	+	+	o	+
Wasser und Salzwasser	+	+	+	+	+	+	+	+	o	+	+	+	+	+
Chloride (10 g/l)	+	+	k.A.	+	+	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	+	+	+	+	k.A.
Fluoride (1 g/l)	+	+	k.A.	+	k.A.									
Carbonate und Sulfate (15 g/l)	+	+	k.A.	+	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	+	+	+	k.A.
Organische Lösungsmittel (10 g/l)	o	o	-	o	o	-	o	+	o	-	+	o	+	+
Salzsäure (50 g/l)	+	+	+	+	-	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	+	+	+	o
Schwefelsäure (50 g/l)	+	+	+	+	-	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	+	+	+	+

+..... gut beständig
o..... bedingt beständig
-..... nicht beständig

Tabelle 7-12: Materialeigenschaften Kunststoffe [115], k.A (keine Angabe), k.B.(kein Bruch), ¹⁾ (Richtpreise)

	Einheit	PE-HD	PP	ABS	PMMA	POM	PC	PA 6	PVC	PBT	PES	PPS	PPE	PEEK	LCP
E-Modul	MPa	1.300	970	1.900	3.300	2.850	2.350	3.000	3.500	2.500	2.450	3.800	2.500	3.800	7.600
Dichte	g/cm ³	0,95	0,91	1,03	1,18	1,41	1,20	1,13	1,38	1,31	1,37	1,35	1,06	1,30	1,50
Streckspannung	MPa	28	20,0	38,0	k.A.	64,0	63,0	80,0	50,0	60,0	k.A.	k.A.	43	100	k.A.
Bruchspannung	MPa	k.B	k.B	k.A	77	k.A.	k.B	60	k.A	k.B	85	90	k.A.	120	160
Bruchdehnung	%	>50	>50	9,0	5,5	30	>50	15	>50	>50	30	3	34	30	6,2
Kerbschlag-zähigkeit	-20 °C	k.A	7,0	13,0	k.A.	6,0	11,0	5,0	k.A	7,0	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	+23 °C	k.A	28,0	35,0	k.A.	6,5	65,0	5,0	7,0	7,5	k.A.	k.A.	17	8,0	28,0
Einsatztemperaturbereich dauernd	°C	-50	-30	-40	-40	-40	-150	-30	-5	-30	k.A.	k.A.	-30	k.A.	k.A.
		+80	+100	+85	+90	+110	+130	+100	+70	+100	+200	+240	+110	+250	+220
Kühlzeitfaktor		1,4	1,4	2,0	3,2	2,9	1,7	2,7	3,0	1,0	1,1	1,1	2,1	0,4	0,4
		1,20	1,40	1,90	2,80	2,70	3,60	2,70	1,30	2,95	k.A.	k.A.	k.A.	86,00	k.A.
Materialpreis ¹⁾	EUR/kg	1,14	1,28	1,96	3,30	3,80	4,34	3,05	1,79	3,86	k.A.	k.A.	k.A.	111,80	k.A.
	EUR/l														

Aufgrund der hohen Beständigkeit und der günstigen Materialeigenschaften wurde ein Polypropylenkunststoff für die nicht leitenden Teile der Elektrolysezelle gewählt.

Neben der Anforderung der chemischen Beständigkeit gegenüber dem Medium mussten die elektrisch leitenden Komponenten zur Anode den oxidativen Bedingungen im Elektrolyten standhalten. Hierfür waren nur anodenstabile Materialien wie etwa Titan geeignet. Um gleichzeitig hohe Ströme bei geringen Verlusten übertragen zu können, wurden als Stromaufgeber Verbundmaterialien aus Titan und Kupfer der Firma Udo Plante GmbH verwendet. Dieses Material zeichnete sich dadurch aus, dass es einerseits eine hohe elektrische Leitfähigkeit durch den Kupferkern bei gleichzeitiger Stabilität gegenüber oxidativen Bedingungen bedingt durch die Titanummantelung bieten konnte. Die Stromzuführungen zu beiden Zellvarianten wurden aus diesem Material gefertigt [116]. Abbildung 7-13 zeigt die gefertigten Stromzuführungen aus dem Titan-Kupfer-Verbundmaterial.



Abbildung 7-13: Titan-Kupfer Verbundwerkstoff Stromaufgeber

7.2.1.3 Fertigung Funktionsprototypen

Nach Bewertung und Festlegung der Konstruktionsvarianten sowie nach Auswahl der Materialien wurden zwei Zellen gefertigt. Um Undichtheiten in der Zelle zu vermeiden wurden sämtliche Dichtungen als O-Ringe oder als umlaufende Dichtschnur ausgeführt. Die O-Ringe wurden entsprechend der Lösungsfindung in einer Nut in der Mitte der Bauteile angebracht. Durch diese Maßnahme konnte die Dichtheit der Zelle mit geringem Aufwand gewährleistet werden. Als Richtwert für die maximale Stromdichte in den leitenden Bauteilen wurden 2 [A/mm²] festgelegt. Die Querschnitte der Stromleitungen, Stromzuführungen und Stromkontaktierungen wurden so ausgelegt, dass dieser Wert nicht überschritten wurde und Stromdichten an der aktiven Elektrodenfläche von maximal 2000 [A/m²] erreicht werden konnten. In beiden Zellvarianten wurde eine Lochplatte mit Bohrungen (Durchmesser 5 [mm]) am Einlauf der Zelle eingebaut, wodurch eine Vergleichmäßigung der Strömung vor den Elektroden erreicht wurde (vgl. Abbildung 7-14).

Zusätzlich wurden an der Ober- und Unterseite der Zelle austauschbare Sichtfenster in den Kunststoff eingearbeitet, um Ablagerungen, Gasblasenbildung und die Strömungsverhältnisse visuell beurteilen zu können (vgl. Abbildung 7-15).

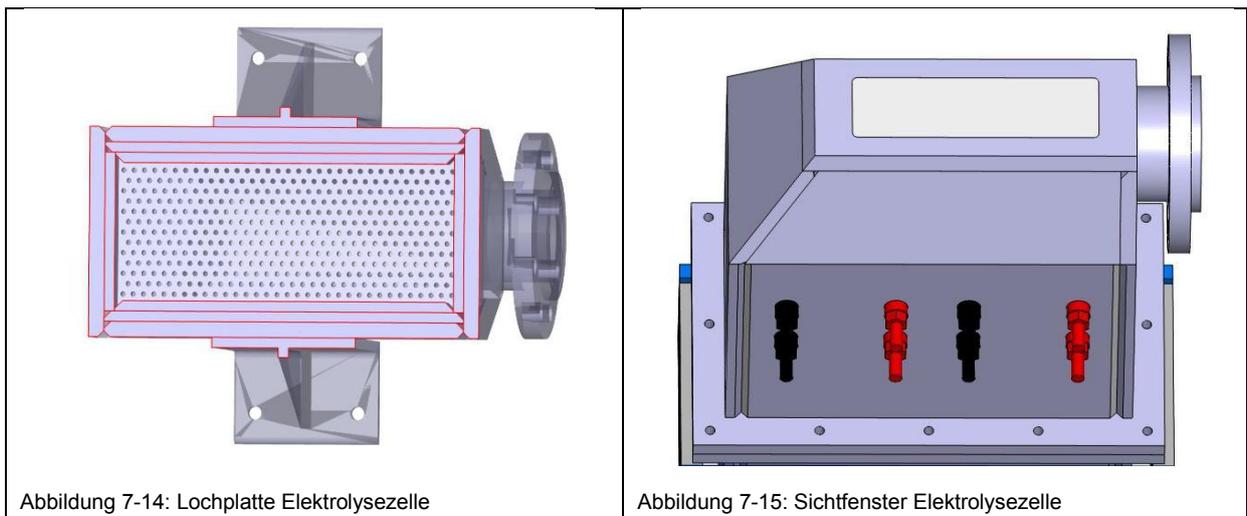


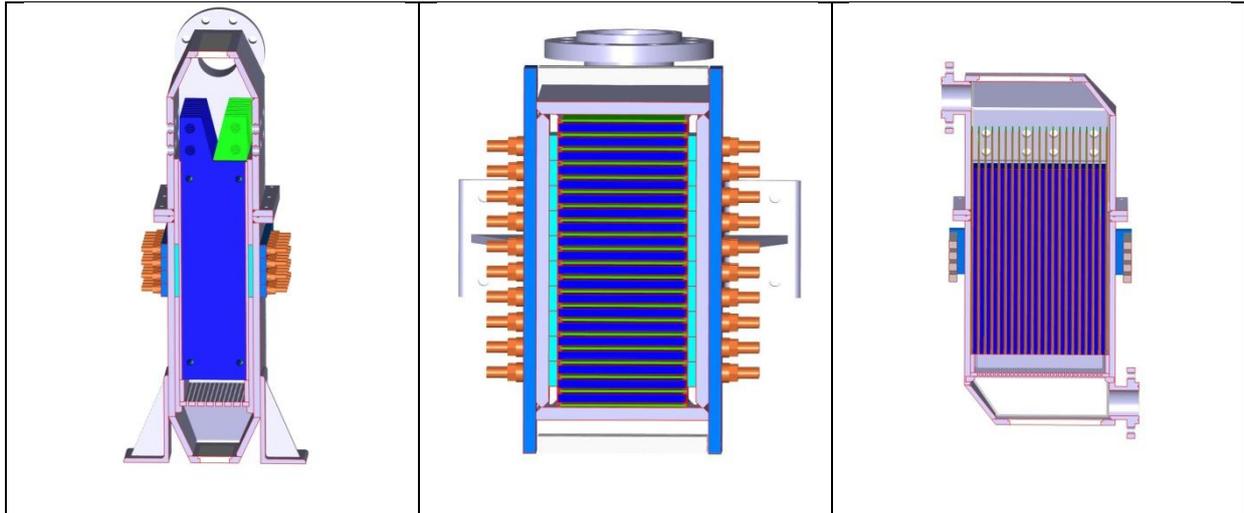
Abbildung 7-14: Lochplatte Elektrolysezelle

Abbildung 7-15: Sichtfenster Elektrolysezelle

7.2.1.3.1 Aufbau seitliche Kontaktierung

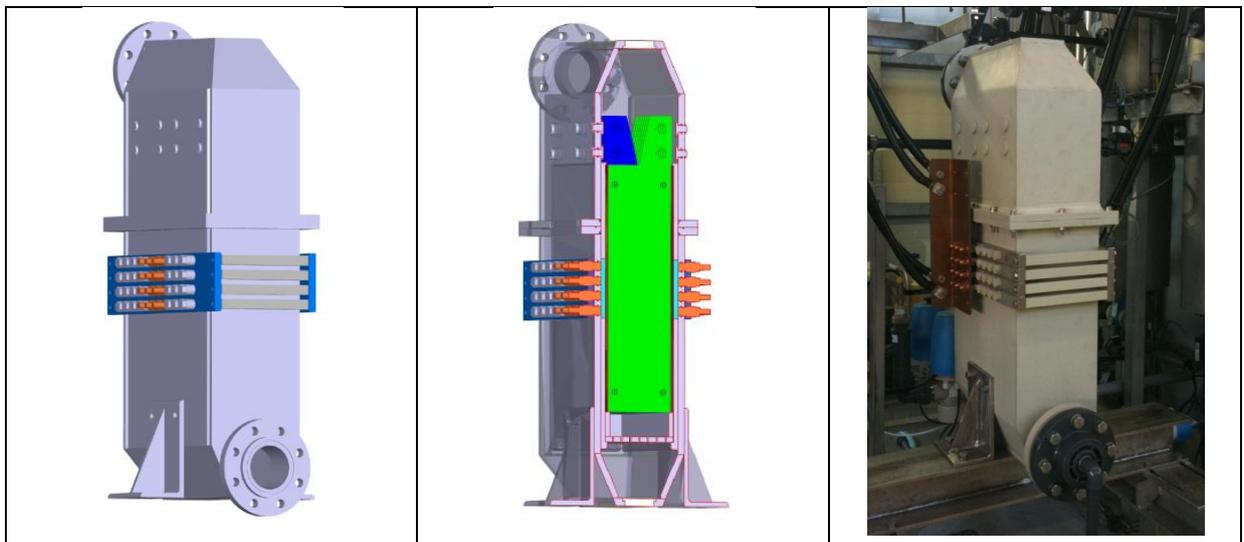
Die Stromkontaktierung der Elektroden erfolgte in dieser Variante über U-Profile an den Längsseiten der Elektroden. Für die Anode wurden Titanprofile und für die Kathode Stahlprofile verwendet. Als Isolator und Dämpfungselement wurden zwischen den Metallprofilen Kunststoffprofile inklusive einer Gummischnur eingesetzt. Bei dieser Zellvariante war es möglich eine maximale Anzahl von 34 Anoden mit einer Gesamtfläche von 5,1 [m²] in einer Zelle zu verbauen. Tabelle 7-13 zeigt Schnittzeichnungen einer vollbestückten Elektrolysezelle bei seitlicher Kontaktierung. Die Explosionszeichnung zum Zusammenbau der Variante seitliche Kontaktierung ist in Anhang D:Abbildung 13-2 zu finden.

Tabelle 7-13: Aufbau seitliche Kontaktierung



Für die Funktionstests wurde eine Zelle mit sieben Anoden und acht Kathoden mit einer Gesamtanodenfläche von 1,05 [m²], wobei die Kontaktierungsglaschen der Elektroden in dieser Variante ohne Funktion waren, teilbestückt (vgl. Tabelle 7-14). Der nicht genutzte Raum innerhalb der Elektrolysezelle wurde mit Platzhaltern aus Polypropylen aufgefüllt, um eine Strömungsführung des Elektrolyten zwischen den Elektroden zu erzwingen.

Tabelle 7-14: Teilbestückte Elektrolysezelle seitliche Kontaktierung



In Tabelle 7-15 sind die einzelnen Schritte des Zusammenbaus dargestellt. Als problematisch erwies sich die Kontaktierung der Elektroden über die seitlichen Titan-Kupfer-Bolzen und die Titan-Kupfer-Verteilerbacken. Einerseits musste die Stromleitung über diese Bauteile sichergestellt werden, andererseits waren aufgrund der Fertigungstoleranzen von Gehäuse, Platzhaltern und Elektroden Verspannungen der Bauteile in der Zelle nicht vermeidbar. Trotz dieser Schwierigkeiten konnten nach Nacharbeitung einiger Kunststoffteile die Elektroden in der Zelle installiert und nach einer Dichtheitsprobe die Zelle in Betrieb genommen werden.

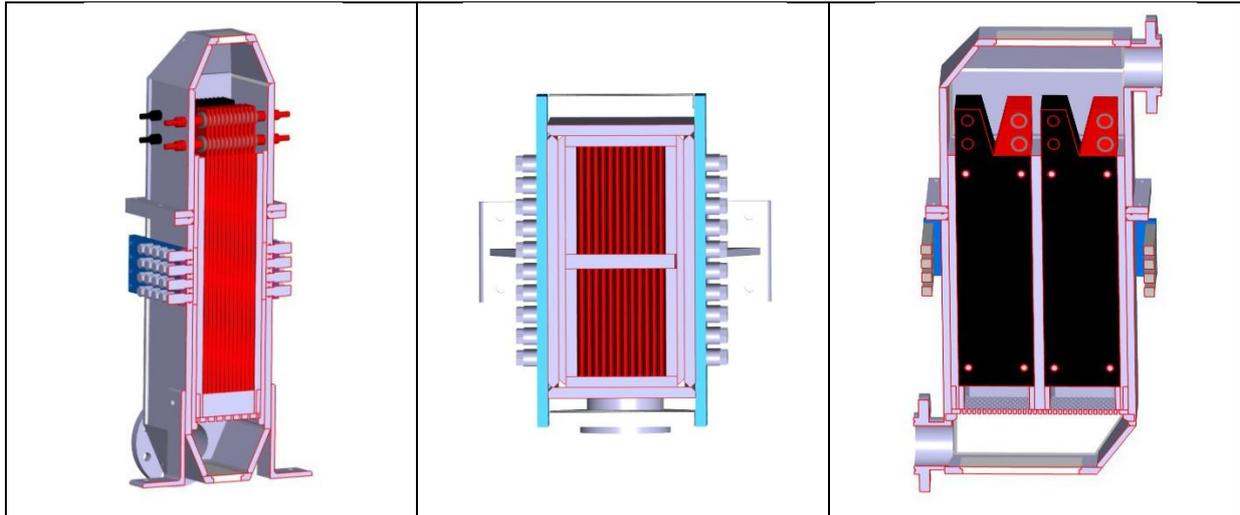
Tabelle 7-15: Zusammenbau Elektrolysezelle seitliche Kontaktierung



7.2.1.3.2 Aufbau Kopfkontaktierung

Bei dieser Konstruktionsvariante wurden die Elektroden über Kontaktierungsflaschen am oberen Ende miteinander verbunden. Die Anoden und Kathoden wurden vor dem Einbau in die Elektrolysezelle zu einem Elektrodenstack zusammengebaut und dann erst in die Zelle eingebaut. Jeweils zwei Kontaktierungsbolzen, beidseitig mit Strom beaufschlagt, pro Elektrode garantierten eine gleichmäßige Stromverteilung und stellten ausreichend Querschnittsfläche für den Betrieb bei hohen Strömen zur Verfügung. In einer maximalen Ausbaustufe waren zwei Elektrodenstacks mit je 12 Anoden und insgesamt 3,6 [m²] Anodenfläche möglich. Die Schnittzeichnungen dieser Variante sind in Tabelle 7-16 dargestellt. Eine Explosionszeichnung der Zelle mit Kopfkontaktierung befindet sich in Anhang D:Abbildung 13-3.

Tabelle 7-16: Aufbau Kopfkontaktierung



Die Funktionstests mit der Elektrolysezelle Kopfkontaktierung wurden mit einem einzelnen Elektrodenstack durchgeführt (vgl. Tabelle 7-17). Der Stack wurde mit sieben Anoden und acht Kathoden vor dem Einsetzen in die Zelle zusammengebaut, wobei dieses Elektrodenbündel eine aktive Anodenfläche von 1,05 [m²] aufwies (vgl. Tabelle 7-18). Im Freiraum des zweiten Stacks wurde ein Kunststoffplatzhalter eingesetzt, um eine Durchströmung des Elektrodenstacks zu erreichen.

Tabelle 7-17: Teilbestückte Elektrolysezelle Kopfkontaktierung

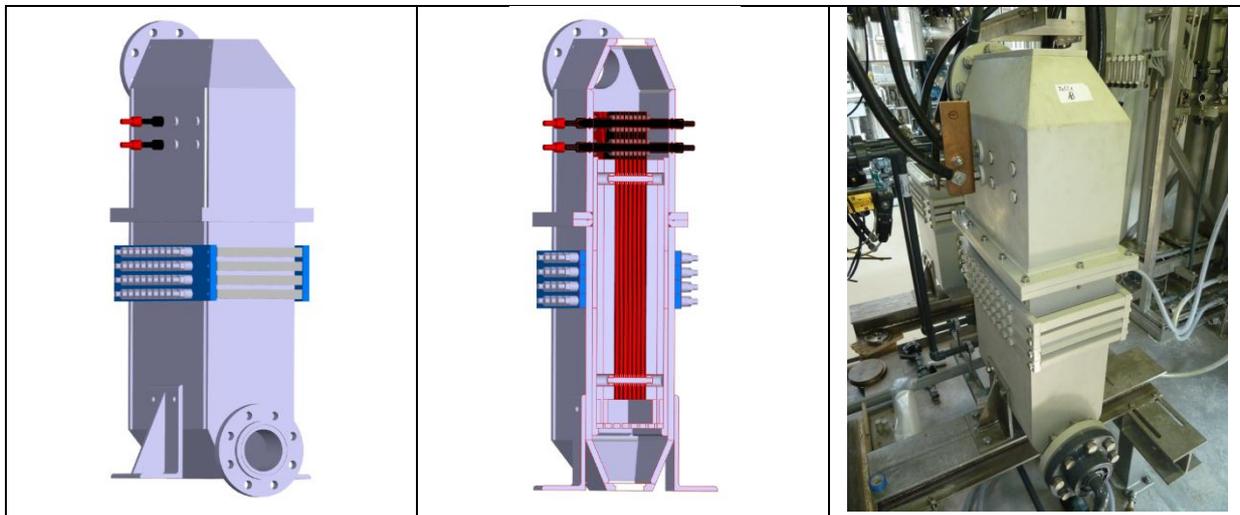


Tabelle 7-18: Elektrodenstacks, 3D-Model (links), BBD/CFC-Stack (mitte), BBD/CFC- und BDD/1.4301-Stack (rechts)

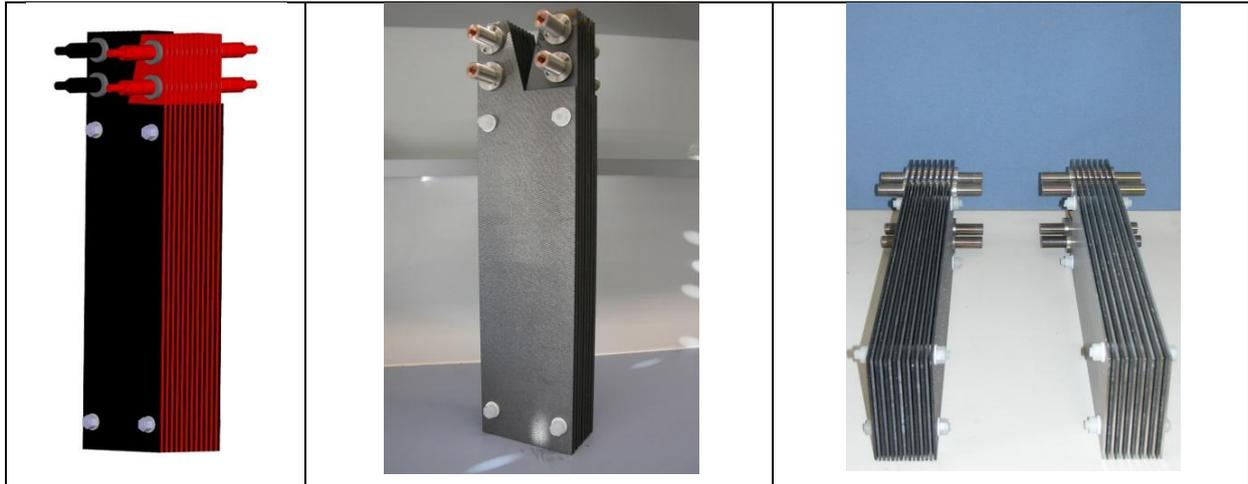


Tabelle 7-19 zeigt die Vorgehensweise beim Zusammenbau der Elektrolysezelle. Wegen der engen Fertigungstoleranzen der Kunststoffbauteile und der zu großen Toleranzen des Elektrodenstacks war es zu Beginn nicht möglich das Elektrodenbündel in der Zelle so auszurichten, dass eine Kontaktierung an allen acht Bolzen durch die Durchführungen im Gehäuse möglich war. Zusätzlich wurde durch das Gewicht der Elektroden und der Krafteinbringung beim Anschluss der ersten vier Bolzen eine Beschädigung der Kupfergewinde verursacht. Ein mehrmaliges Ein- und Ausbauen der Elektroden in die Zelle war mit dieser Konstruktion nicht möglich, da mit einer Zerstörung der stromführenden Kupferteile gerechnet werden musste.

Infolgedessen wurde dieses Konzept überarbeitet und Kunststoffhülsen entworfen, welche die mechanischen Kräfte beim Einbau aufnehmen konnten. Dadurch war eine strikte Trennung von mechanischer und elektrischer Energie in den stromzuführenden Bauteilen gegeben (vgl. Tabelle 7-20). Mit diesen Konstruktionsänderungen konnte der Elektrodenstack erfolgreich in die Zelle verbaut und elektrisch verschaltet werden. Nach bestandener Dichtheitsprobe bei unterschiedlichen Volumenströmen konnte die Zelle in Betrieb genommen werden.

Tabelle 7-19: Zusammenbau Elektrolysezelle Kopfkontaktierung

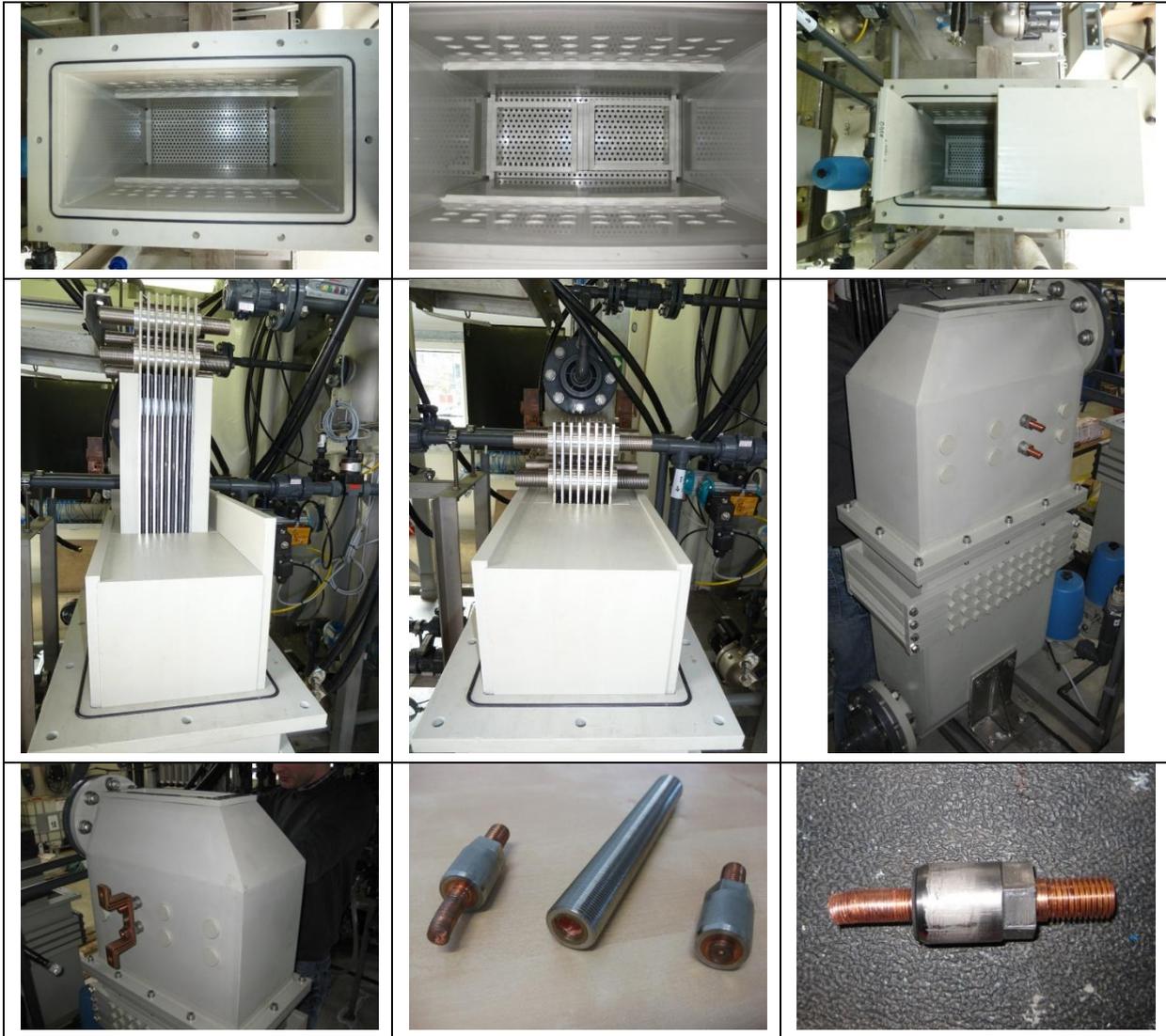
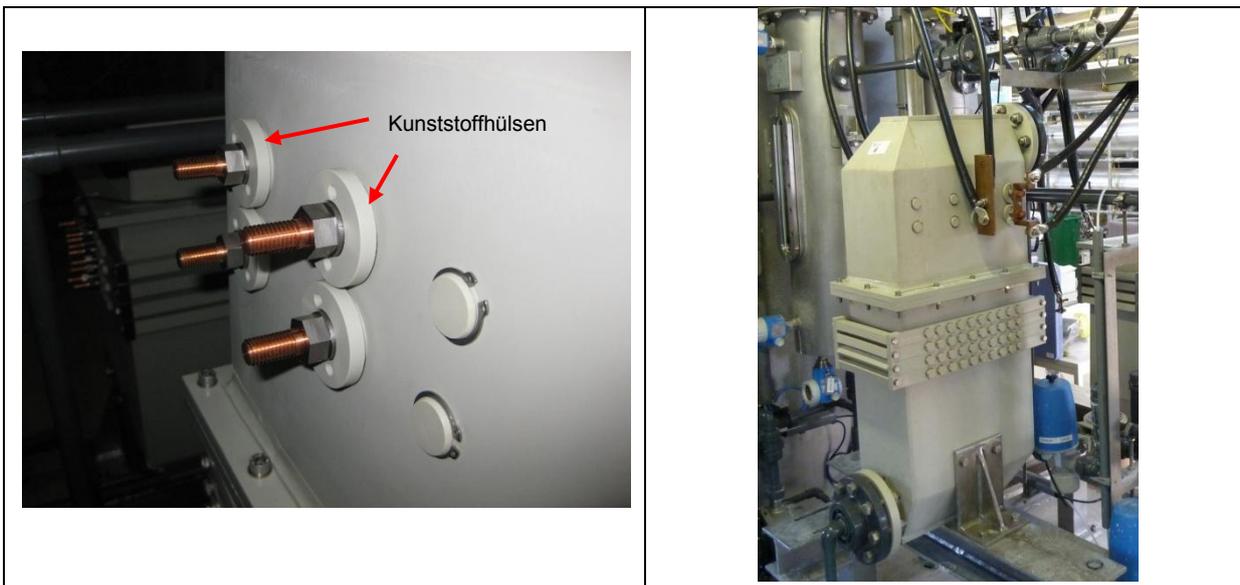


Tabelle 7-20: Kunststoffhülsen, Überarbeitung Variante Kopfkontaktierung



7.2.2 Funktionstest seitliche Kontaktierung

Zur Überprüfung der Funktion dieser Zellvariante wurden im Vorlagebehälter der Pilotanlage etwa 300 Liter Glukoselösung vorbereitet. Die Leitfähigkeit im Elektrolyten wurde mit Natriumsulfat eingestellt. Die Stromdichte betrug $952 \text{ [A/m}^2\text{]}$ bei einem Volumenstrom von 1500 [l/h] . In der Zelle wurden sieben BDD-Anoden und acht CFC-Kathoden verbaut. In Abbildung 7-16 sind die Verläufe von CSB und TOC sowie die Änderungen von Zellspannung, Temperatur und Leitfähigkeit dargestellt. Eine lineare Abnahme des CSB- und TOC-Wertes im stromtransportkontrollierten Bereich und ein exponentieller Abbau im stofftransportkontrollierten Bereich bestätigten die elektrochemische Oxidation von organischen Substanzen in der Pilotanlage. Der Oxidationsverlauf verlief ähnlich im Vergleich zu den Laborversuchen. Durch den Energieeintrag der Elektrolyse erwärmte sich der Elektrolyt von $16 \text{ [}^\circ\text{C]}$ nach einem Ladungseintrag von etwa 10 [Ah/l] auf die Zieltemperatur von $30 \text{ [}^\circ\text{C]}$. Ab dieser Temperatur wurde mit einem Wärmetauscher die Temperatur konstant gehalten. Aufgrund des Temperaturanstieges zu Beginn des Versuches waren ein geringer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und eine Abnahme der Zellspannung zu beobachten. Trotz nahezu konstanter Leitfähigkeit und Temperatur wurde ein stetiger Anstieg der Zellspannung während der gesamten Versuchsdauer gemessen. Dieser Anstieg konnte nicht mit veränderten Elektrolyteigenschaften oder verstärkter Gasblasenbildung begründet werden. Es wurde vermutet, dass die Erhöhung des Gesamtwiderstandes des Systems auf Kontaktierungsprobleme der Elektroden zurückzuführen war.

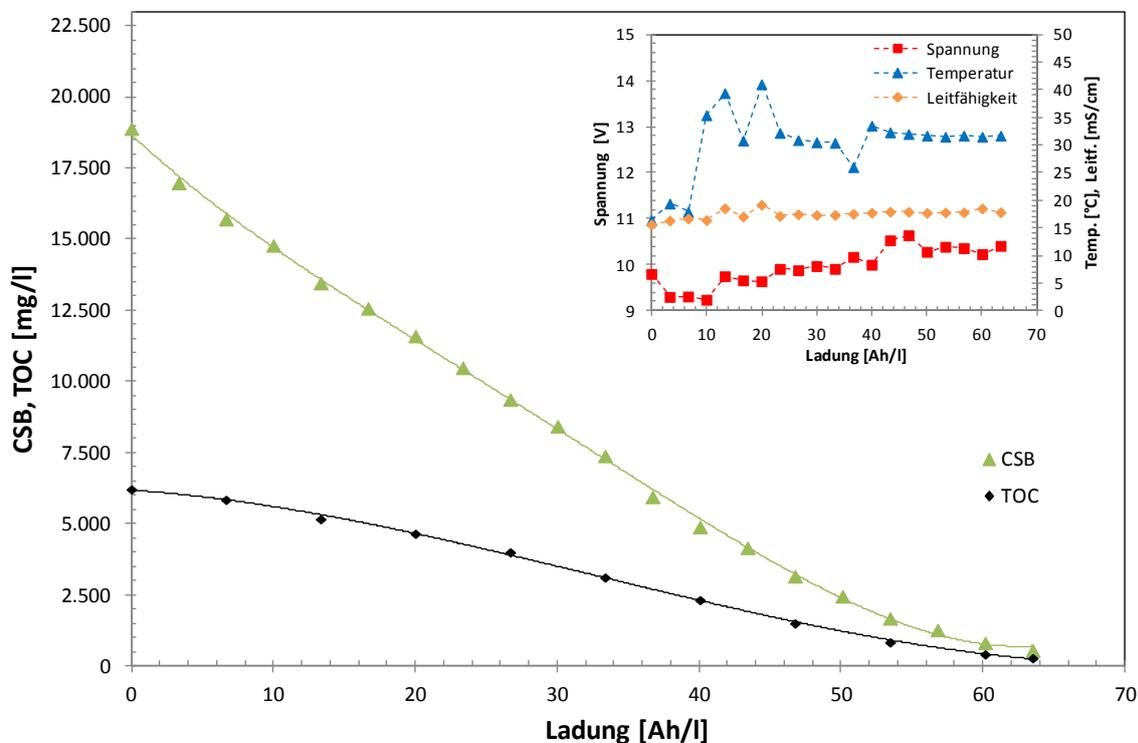


Abbildung 7-16: Funktionstest seitliche Kontaktierung, Versuch: Glucox_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: seitliche Kontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 18900 \text{ [mg/l]}$, $TOC_0 = 6200 \text{ [mg/l]}$, $V = 300 \text{ [l]}$, $i = 952 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $A = 1,05 \text{ [m}^2\text{]}$, $\dot{V} = 1500 \text{ [l/h]}$

Eine Begutachtung der Elektroden und Stromaufgeber bestätigte diese Vermutung. Die Kontaktierung speziell an den U-Profilen der Kathoden verursachte einen lokalen Temperaturanstieg, welcher Beschädigungen an Stromaufgebern, Kunststoffteilen und Kathoden verursachte. Neben einer oberflächlichen Beschädigung der Kohlenstoffkathoden im Bereich der Stromkontaktierung waren die U-Profile aus Edelstahl und die Kunststoffschienen gänzlich zerstört. Es musste von lokalen Temperaturspitzen von über 160 [°C] (Schmelzpunkt Polypropylen) ausgegangen werden. Bei der Beschädigung der Edelstahlbauteile war davon auszugehen, dass neben der Temperatur auch die oxidativen Bedingungen bedingt durch die Elektrolyse den Stahl angegriffen hatten. Die Anoden wiesen keine Beschädigungen auf. In Tabelle 7-21 sind die einzelnen Bauteile nach der Elektrolyse abgebildet.

Tabelle 7-21: Beschädigungen Stromaufgeber seitliche Kontaktierung nach der Elektrolyse



In einem weiteren Versuch wurden die CFC-Kathoden durch Edelstahlkathoden ausgetauscht und die Zelle erneut zusammengebaut. Aufgrund der wesentlich höheren elektrischen Leitfähigkeit des Metalls konnten niedrigere Temperaturen und Zellspannungen erreicht werden. Dennoch war ein stetiger Spannungsanstieg in der Zelle zu beobachten. Eine erneute Begutachtung der Elektroden und Stromkontaktierung zeigte wiederholt einen oxidativen Angriff der Bauteiloberflächen. Als Konsequenz wurde diese Zellvariante als nicht geeignet für die elektrochemische Abwasserbehandlung eingestuft und die Elektrolysezelle auf die Kopfkontaktierung der Elektroden umgerüstet.

7.2.3 Funktionstest Kopfkontaktierung

Die Funktion und Stabilität der Zellvariante Kopfkontaktierung wurde durch die elektrochemische Oxidation von Glukose überprüft. 300 Liter synthetisches Abwasser wurden bei einer Stromdichte von $952 \text{ [A/m}^2\text{]}$ behandelt. Der Elektrodenstack bestand aus sieben BDD-Anoden und acht CFC-Kathoden. Abbildung 7-17 zeigt den CSB-Verlauf und die Betriebsparameter Zellspannung, Temperatur und Leitfähigkeit. Der Degradationsverlauf war vergleichbar mit den Versuchen im Labormaßstab bei hohem Stromnutzungsgrad. Erst bei niedrigen CSB-Werten verlangsamte sich die CSB-Änderung, ab einem Ladungseintrag von etwa 55 [Ah/l] wegen der Stofftransporthemmungen in der Zelle. Die Temperatur des Elektrolyten konnte nach kurzer Zeit mit einem Wärmetauscher auf einem konstanten Niveau von $30 \text{ [}^\circ\text{C]}$ gehalten werden. Infolge des Temperaturanstieges waren ein Anstieg der Leitfähigkeit im Elektrolyten und eine Abnahme der Zellspannung zu verzeichnen. Die Zellspannung änderte sich bei einer konstanten Temperatur während der Versuchsdauer nicht. Es waren keine erhöhten Temperaturen an Stromzuführungen, Zellbauteilen oder Elektroden zu verzeichnen.

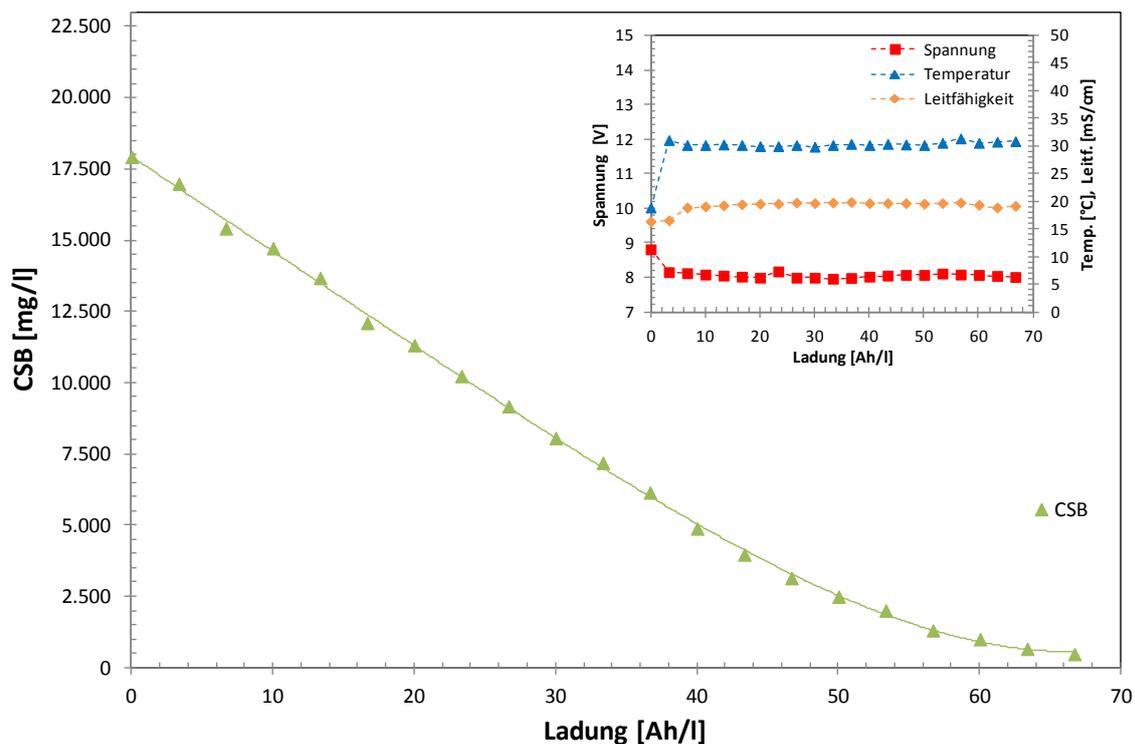


Abbildung 7-17: Funktionstest Kopfkontaktierung, Versuch: Glucos_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 17900 \text{ [mg/l]}$, $V = 300 \text{ [l]}$, $i = 952 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $A = 1,05 \text{ [m}^2\text{]}$, $\dot{V} = 1500 \text{ [l/h]}$

Die visuelle Kontrolle von der Zelle und der Elektroden nach dem Versuch zeigte keine Veränderungen oder Beschädigungen der Bauteile. In Tabelle 7-22 sind die kritischen Zellkomponenten (Elektrodenstack, Stromkontaktierung, Kunststoffhülsen) abgebildet.

Tabelle 7-22: Revision der Zelle mit Kopfkontaktierung nach der Elektrolyse



Die Zellvariante Kopfkontaktierung wurde nach intensiver Begutachtung und erfolgreicher Degradation von synthetischem Abwasser als geeignet für die elektrochemische Abwasserbehandlung im industriellen Maßstab befunden. Durch den separaten Zusammenbau des Elektrodenstacks außerhalb der Zelle konnten die Elektroden und Stromkontaktierungen wesentlich exakter, als bei der seitlichen Kontaktierung, ausgeführt werden. Dadurch konnte eine gleichmäßige Stromverteilung im Elektrodenstack erreicht und Temperaturspitzen an kritischen Stellen vermieden werden. Beide Elektrolysezellen wurden nach den Funktionstests mit der Kopfkontaktierung installiert.

Um einen möglichst geringen Energieverbrauch erzielen zu können, wurde der Einfluss des Kathodenmaterials auf die Zellspannung im Pilotmaßstab untersucht. Die Versuchsergebnisse im Labormaßstab zeigten, dass mit einer Edelstahlkathode die Zellspannung um durchschnittlich 0,3 Volt reduziert werden konnte (vgl. Kapitel 7.1.3). In Abbildung 7-18 sind die Degradationsverläufe und die Zellspannungen im Einzel- und Parallelbetrieb der Elektrolysezellen (beide Zellen mit Kopfkontaktierung) dargestellt. Die Elektrolyse wurde mit Zelle B (Anode: BDD, Kathode: CFC) gestartet, anschließend wurde auf die zweite Zelle A (Anode: BDD, Kathode: 1.4301) umgeschaltet und danach wurden beide Zellen parallel betrieben. Die Stromdichte betrug $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$, wobei das Kathodenmaterial keinen Einfluss auf die Oxidation hatte. Bei allen drei Betriebspunkten war eine konstante CSB-Änderung zu beobachten. Der Vergleich der Zellspannung zwischen den beiden Zellen zeigt, dass im Pilotmaßstab das Elektrodenmaterial einen deutlich höheren Einfluss auf den Energieverbrauch hat. Die Zellspannung war in Zelle B (Anode: BDD, Kathode CFC) durchschnittlich um $2,2 \text{ [V]}$ höher als in Zelle A (Anode: BDD, Kathode: 1.4301). Im industriellen Maßstab sind aufgrund der hohen Stromstärken und der verhältnismäßig kleinen Querschnitten der stromleitenden Komponenten, Materialien mit möglichst geringem ohmschem Widerstand zu wählen. Wenn die Beständigkeit von Edelstahl im Elektrolyten gegeben ist, sind Zellvarianten mit Edelstahlkathoden zu bevorzugen.

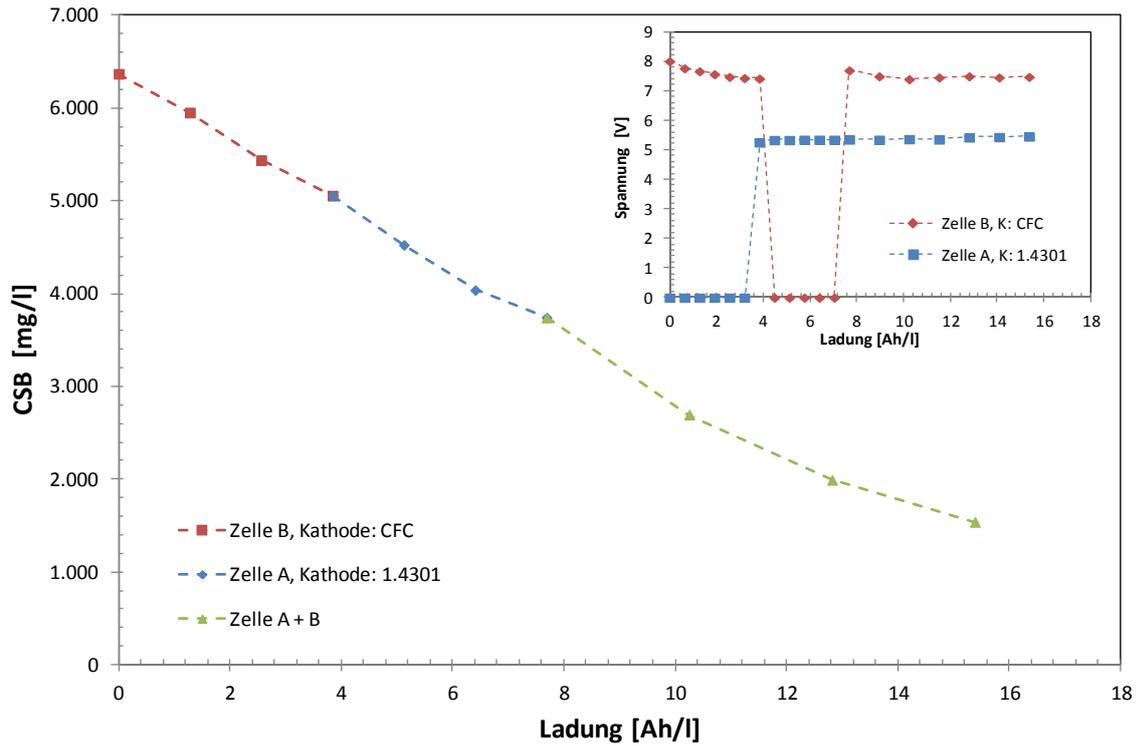


Abbildung 7-18: Vergleich Kathodenmaterial Kopfkontaktierung, Versuch: Glucox_V08, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC/1.4301, $CSB_0 = 6400$ [mg/l], $V = 410$ [V], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²] pro Zelle, $\dot{V} = 2050$ [l/h]

7.3 Case Study I: Pilotierung Phenolabwasser

Der Versuchsbetrieb in der Pilotanlage wurde anhand der elektrochemischen Behandlung von Realabwasser untersucht. Hoch belastetes Abwasser aus einem Produktionsbetrieb wurde mit Leitungswasser verdünnt. Pro Versuch wurden 400 Liter Abwasser behandelt. Ziel der Versuche war es, Phenol, gemessen als Phenolindex, vollständig abzubauen. Zusätzlich wurde eine Reduktion der gesamten organischen Inhaltsstoffe angestrebt. Tabelle 7-23 listet die Abwassercharakteristik des phenolhaltigen Wassers auf.

Tabelle 7-23: Abwassercharakteristik phenolhaltiges Realabwasser, Pilotierung

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 6600 - 6800 [mg/l] TOC: 2480 - 2600 [mg/l] Phenolindex: 60 - 65 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Sulfat: 2500 - 3000 [mg/l] Chlorid: 52 - 72 [mg/l] Ammonium NH ₄ -N: 1100 - 1200 [mg/l] Calcium: 80 – 120 [mg/l] Magnesium: 30 - 35 [mg/l]
Parameter	pH = 6,8 – 7,2 elektrische Leitfähigkeit = 9,6 – 10,0 [mS/cm] Farbe: hellbraun
Behandlungsziel	Phenol Abbau, CSB-Reduktion
Anmerkung	Verdünntes Realabwasser aus einem Produktionsbetrieb

Insgesamt waren 1300 Liter Abwasser mit einer durchschnittlichen Phenolkonzentration von 65 [mg/l] und einem CSB-Wert von 6600 [mg/l] verfügbar. Die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers wurde mit der Zugabe von Na₂SO₄ auf etwa 10 [mS/cm] eingestellt. Die Versuche wurden in einer Elektrolysezelle (Anode: BDD, Kathode: CFC) mit einer aktiven Anodenfläche von 1,05 [m²] durchgeführt. Analysiert wurden sämtliche relevante organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe, um deren Einfluss auf die elektrochemische Behandlung im Pilotmaßstab zu beurteilen. Eine umfassende Beschreibung der Pilotversuche zur Degradation von phenolhaltigem Abwasser ist in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Masterarbeit von BIEGGER [32] zu finden.

7.3.1 Vergleich Labor-/Pilotanlage, Variation Stromdichten

Zur Bewertung des Abbauverhaltens wurde das Abwasser im Labor- und im Pilotmaßstab bei gleichen Elektrolyseparametern behandelt. In Abbildung 7-19 ist der CSB-Verlauf bei einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ in der Laborzelle und in der Pilotzelle dargestellt. Die Abbauleistung in der Pilotanlage war vergleichbar mit den Ergebnissen im Labormaßstab. Die Oxidation verlief im stromtransportkontrollierten Bereich (lineare CSB-Abnahme) in der Nähe der theoretischen elektrochemischen Oxidation ohne Verluste in Bezug auf Nebenreaktionen. Ein exponentieller Verlauf war sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab erst bei einem Ladungseintrag von ungefähr 20 [Ah/l] und einem CSB-Wert von unter 1500 [mg/l] festzustellen. Anhand dieser Ergebnisse konnte von ähnlichen Strom- und Stofftransportbedingungen in der Labor- und in der Pilotanlage ausgegangen werden.

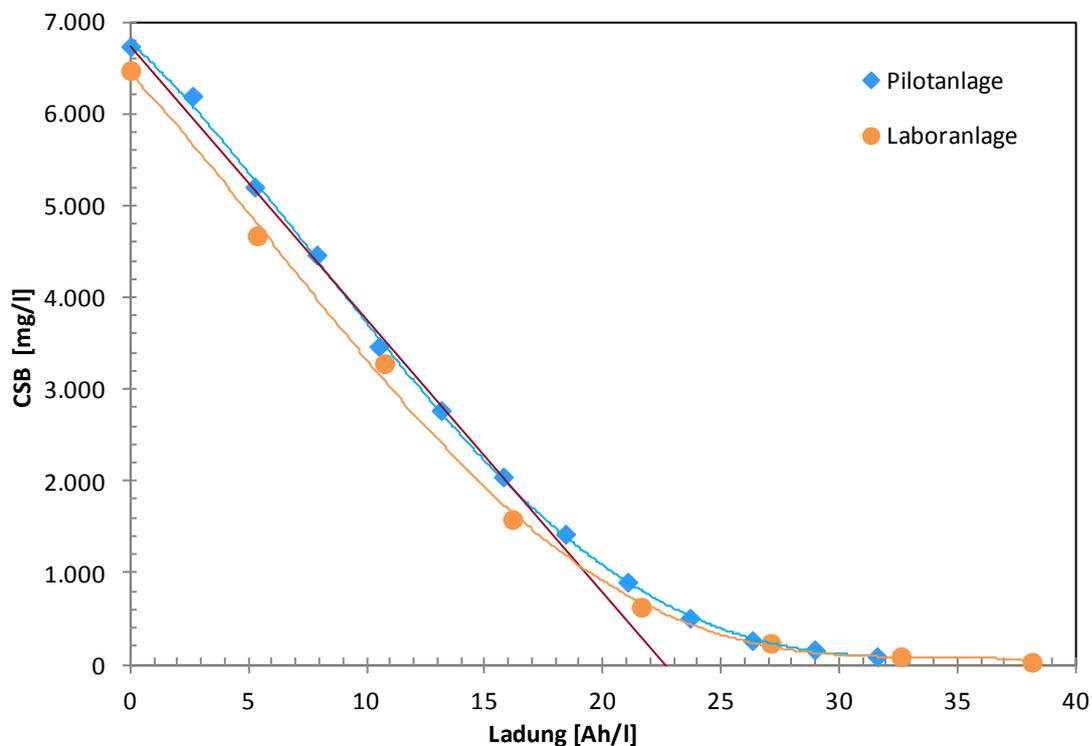


Abbildung 7-19: Vergleich Labor- /Pilotanlage, Versuch: PhenLab_V01: Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 7000 \text{ [mg/l]}$, $V = 7 \text{ [l]}$, $i = 500 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $A = 0,075 \text{ [m}^2\text{]}$, $\dot{V} = 500 \text{ [l/h]}$; Versuch: PhenOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 6700 \text{ [mg/l]}$, $V = 400 \text{ [l]}$, $i = 500 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $A = 1,05 \text{ [m}^2\text{]}$, $\dot{V} = 2800 \text{ [l/h]}$; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Das Abbauverhalten bei unterschiedlichen Stromdichten wurde in Abbildung 7-20 untersucht. Bei Stromdichten von 500 , 1000 und $1500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ wurden jeweils 400 Liter Abwasser in der Pilotanlage elektrochemisch behandelt. Der Vergleich des Degradationsverlaufes zwischen 500 und $1000 \text{ [A/m}^2\text{]}$ zeigt keinen signifikanten Unterschied in der Oxidation. Beide Abbaukurven entsprachen einer typischen elektrochemischen Degradation.

Bei einer Stromdichte von $1500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ war eine deutliche Verschlechterung des Abbaus festzustellen. Im Labormaßstab hingegen konnte auch bei höheren Stromdichten als 1000

[A/m²] eine CSB-Änderung mit hohem Stromwirkungsgrad erreicht werden (vgl. Kapitel 6.1.3.2). Es wurde vermutet, dass es aufgrund der starken Gasblasenbildung bei der Wasserelektrolyse zu Stofftransporthemmungen an den Elektroden kam (vgl. Abbildung 7-21). Resultierend auf dem Seitenverhältnis der Elektroden (Verhältnis 10:3) mussten im unteren Bereich der Elektroden entstehende Gasblasen durch die gesamte Zelle wandern, um aus der Zelle entweichen zu können. Dadurch war die gesamte Zelle mit einem Flüssigkeits-/Gasmisch gefüllt, in welchem die strom- und stofftransportkontrollierten Prozesse gehemmt abliefen. Bei niedrigen CSB-Werten verstärkte sich dieser Effekt noch weiter. Wegen der höheren Zellspannung bei 1500 [A/m²] musste eine zusätzliche Menge Na₂SO₄ dosiert werden, um die Leitfähigkeit im Abwasser zu erhöhen und die Elektrolyse bei einer Zellspannung unter 12 Volt (maximale Spannung des Gleichrichters) betreiben zu können.

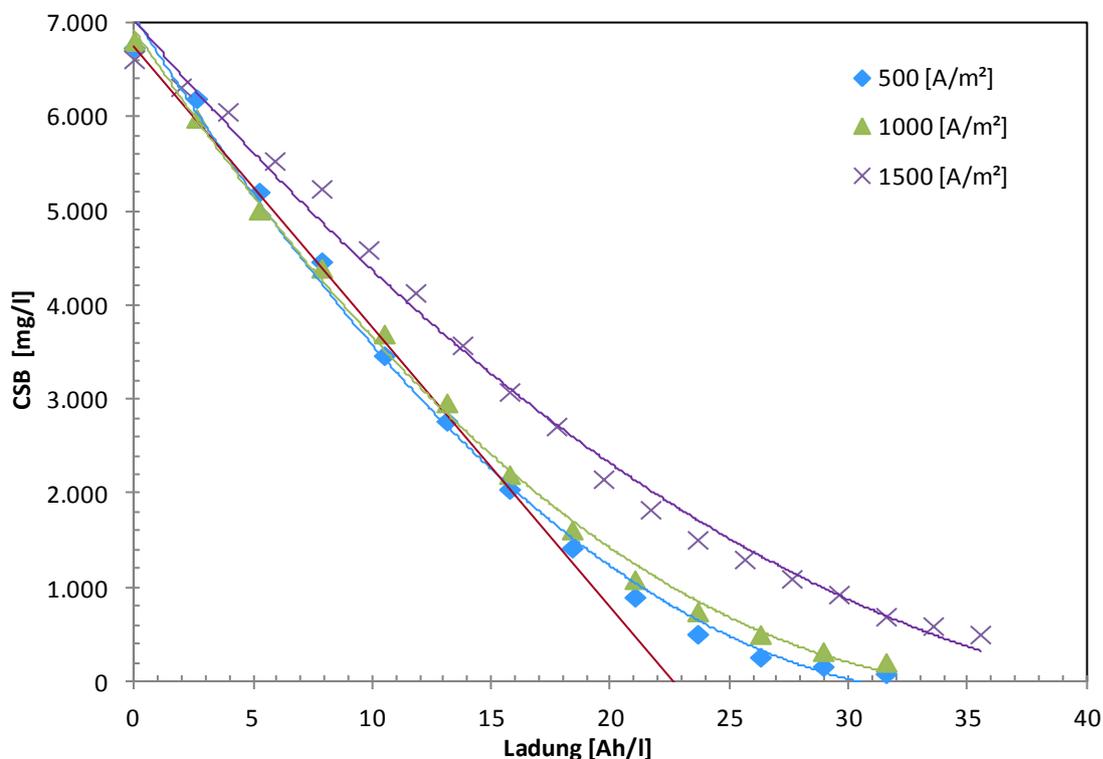


Abbildung 7-20: Variation Stromdichte, Versuche: PhenOx_V01/ PhenOx_V02 / PhenOx_V03, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 6700 [mg/l], V = 400 [l], i = 500/1000/1500 [A/m²], A = 1,05 [m²], \dot{V} = 2800 [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Neben der verringerten Abbauleistung bei einer Stromdichte von 1500 [A/m²] traten bei diesem hohen Energieeintrag auch Probleme während des Betriebes der Pilotanlage auf. Die hohe Gasentwicklung in den Zellen verursachten Störungen der Füllstandsensoren in den Entgasungsbehältern. Infolgedessen musste der Prozess manuell geregelt werden, um ein Abschalten der Anlage zu vermeiden.



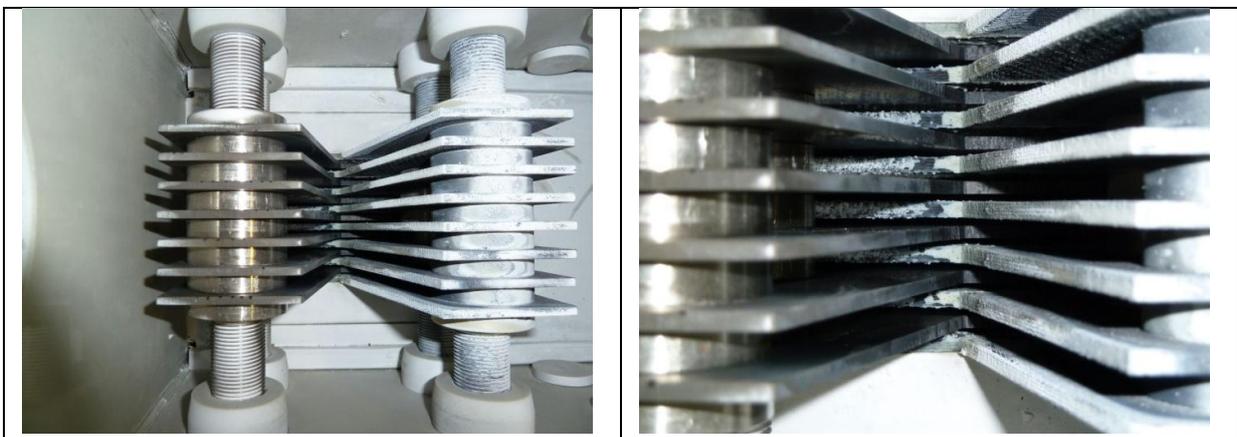
Abbildung 7-21: Gasblasenentwicklung in der Zelle, Stromdichte = 1500 [A/m²]

Die Maßstabsvergrößerung der Elektrolysezelle um den Faktor 14 war anhand dieser Ergebnisse als Erfolg zu bewerten. Als maximale Stromdichte für den Betrieb der Elektrolyse wurden 1000 [A/m²] festgelegt. Höhere Stromdichten wirkten sich negativ auf Abbauverhalten, Stromnutzungsgrad, Effizienz und Ausfallsicherheit aus. Als begrenzender Faktor für einen störungsfreien Betrieb ist der gewählte Elektrodenabstand zu nennen. Abhängig von Wassermatrix sind Betriebspunkte zwischen 500 und 1000 [A/m²] in der Abwasserreinigung zu empfehlen.

7.3.2 Verkalkung Elektroden, Reinigungsprozess

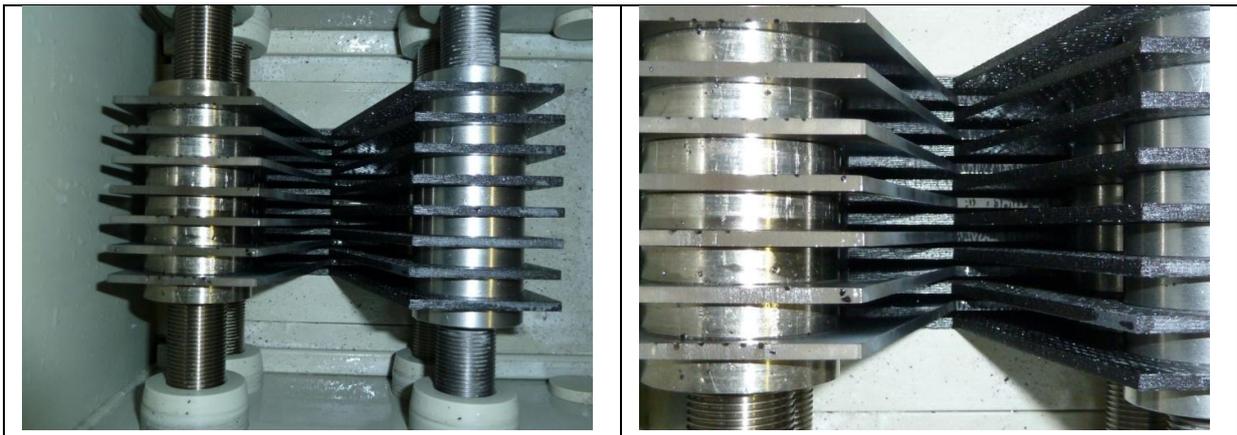
Auf Basis der Versuchsergebnisse zur Verkalkung der Kathoden im Labormaßstab wurde ein Reinigungsprozess entwickelt, um Kalkablagerungen an den Elektroden und in der Anlage zu entfernen (vgl. Kapitel 6.4.2). Bei der elektrochemischen Behandlung von harten Abwässern mit hoher Calcium- und Magnesiumkonzentration waren Ablagerungen in der Zelle, insbesondere an den Kathoden, ersichtlich (vgl. Tabelle 7-24). Diese Ablagerungen erhöhen den Zellwiderstand und können bis zu einer Verblockung des Elektrodenspaltes führen. Infolgedessen ist mit einem Anstieg der Zellspannung aufgrund des erhöhten Widerstandes zu rechnen.

Tabelle 7-24: Verkalkung der Zelle und der Elektroden



Der Reinigungsprozess der Zelle ohne Vorlage- und Entgasungsbehälter wurde mit etwa 50 Liter einer 1 [Gew.-%] Schwefelsäurelösung durchgeführt. Von einem separaten Pufferbehälter wurde die Reinigungslösung über einen Kerzenfilter durch die Zelle gepumpt. Nichtlösliche Feststoffe wurden in diesem Filter abgeschieden. Kalkablagerungen reagierten mit der Schwefelsäure zu Calciumsulfat und Kohlendioxid, welches als Gas aus der Zelle entwich. Die Reinigungsdauer war abhängig vom Verschmutzungsgrad der Zelle. Bei einer Dauer von 30 – 60 Minuten konnte jedoch auch bei starken Ablagerungen ein guter Reinigungserfolg erreicht werden. In der Regel wurden die Elektrolysezellen während der Reinigung 30 Minuten lang in fünf Minutenintervallen bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] ein- und ausgeschaltet. Durch die pulsartige Aktivierung der Elektrolyse wurden Gasblasen in der Zelle produziert, welche einen zusätzlichen mechanischen Reinigungseffekt bewirken sollten. Anschließend wurde die Schwefelsäurelösung weitere 30 Minuten durch die Zellen ohne Stromzufuhr zu den Elektroden gepumpt. In Tabelle 7-25 sind die Zelle und der Elektrodenstack nach der Reinigungsprozedur abgebildet. Sämtliche Ablagerung in der Zelle und an den Elektroden konnten entfernt werden. Je nach Abwasserzusammensetzung muss die Reinigung an den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden.

Tabelle 7-25: Zelle, Elektrode nach Reinigungsprozedur



7.3.2.1 Einfluss Zink-Opferanode

Um die Verschmutzung und Ablagerungen in der Zelle und an den Elektroden zu verringern wurde eine Opferanode in das System eingebaut. Die Publikationen von COETZEE ET AL [117] und RISKE UND GIESEN [118] beschreiben, dass die Zinkkonzentration im Abwasser einen Einfluss auf die Kalkbildung und Kalkablagerung an Bauteilen haben kann. Aufgrund der verschiedenen kristallinen Modifikationen von Calciumcarbonat kann einerseits rhomboedrischer Kalzit, welcher Ablagerungen an Bauteilen verursacht, oder rhombischer Aragonit entstehen. Aragonit neigt durch die Bildung von weichem Kesselstein weniger zu Ablagerungen im System. Eine Opferanode soll durch die Abgabe von Zinkionen in das Abwasser die Bildung von Aragonit begünstigen und Ablagerungen an Bauteilen verringern. [118].

Abbildung 7-22 zeigt den Querschnitt der Aktivanode. In einem rohrförmigen Bauteil aus Messing ist eine hochreine Zinkanode eingebaut. Zwei Verwirbelungselemente, vor und nach

der Anode, sorgen für turbulente Strömungsbedingungen im Bauteil. Die elektrisch leitende Verbindung zwischen Messingmantel und Zinkanode bewirkt die Freisetzung der Zinkionen im Wasser.

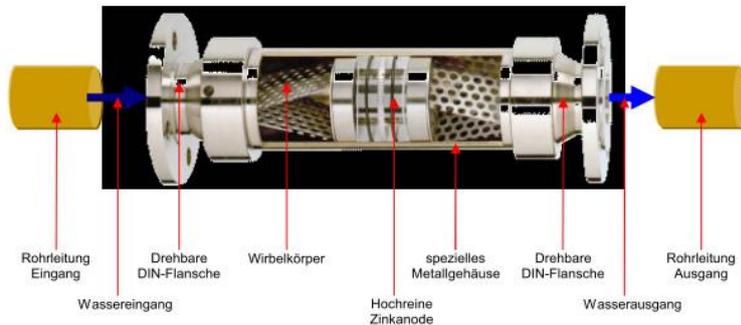


Abbildung 7-22: Querschnitt der Opferanode [118]

Tabelle 7-26 zeigt die Einbauweise der Aktivanode in der Pilotanlage. Es wurde das Model AquaBion-H25 verwendet, welches für Durchflüsse von 3000 [l/h] dimensioniert war. Erfahrungswerte von Opferanoden in elektrochemischen Abwasserbehandlungen waren in der Literatur bisher nicht erwähnt. Die Verkalkung der Elektroden wurde in Elektrolyseversuchen mit und ohne Aktivanode untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wurde das System bewertet.

Tabelle 7-26: Einbau der Opferanode



In Abbildung 7-23 sind die Ergebnisse der Elektrolyse ohne Aktivanode und in Abbildung 7-24 mit Aktivanode dargestellt. Es wurde Glukose, gelöst in hartem Wasser, bei einer Stromdichte von 1000 [A/m²] elektrochemisch behandelt. Sowohl bei der CSB-Änderung als auch bei den Parametern Calcium, Magnesium, Gesamt- und Carbonathärte waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Versuchen zu erkennen. Anhand der Abnahme von gelöstem Calcium im Abwasser konnte auf die Bildung von Ablagerungen als Calciumcarbonat im System geschlossen werden.

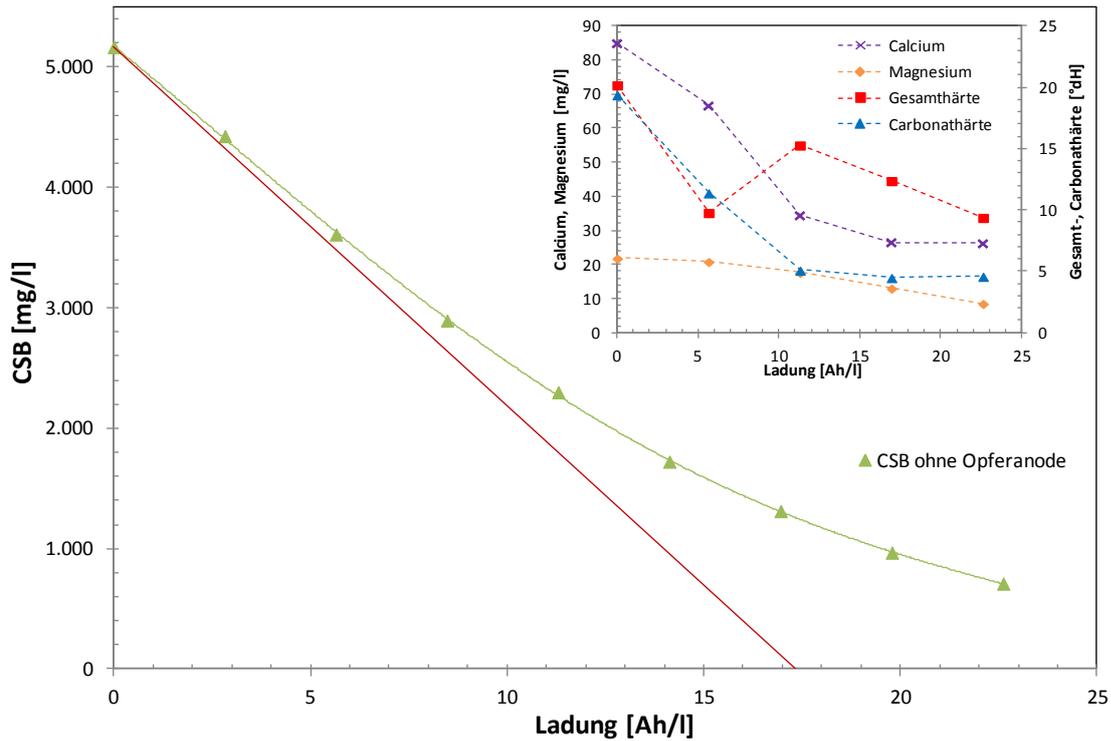


Abbildung 7-23: Verkalkung der Elektroden ohne Opferanode, Versuch: KalkOx_V01 Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5200$ [mg/l], $V = 372$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

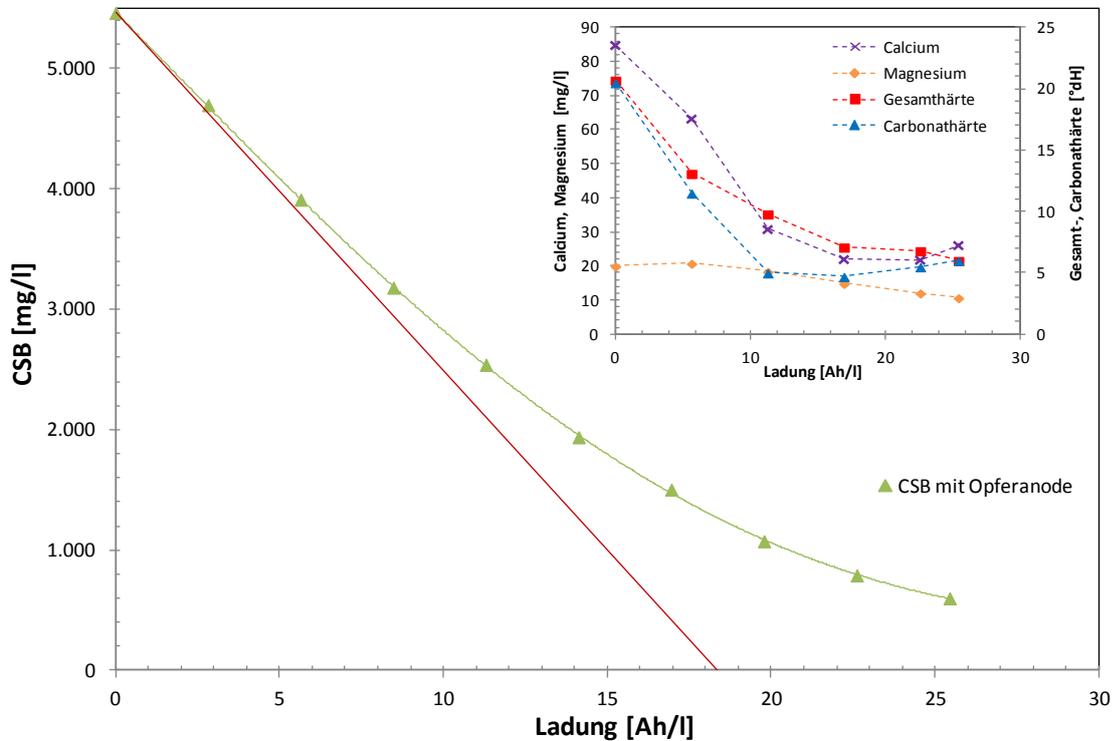


Abbildung 7-24: Verkalkung der Elektroden mit Opferanode, Versuche: KalkOx_V02 Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5500$ [mg/l], $V = 372$ [l], $i = 1000$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Nach der Elektrolyse waren in beiden Versuchen Kalkablagerungen an den Elektroden sichtbar, nach Begutachtung der Zellen konnte kein Unterschied im Verschmutzungsgrad festgestellt werden. Anschließend wurde die gesamte Pilotanlage mit etwa 150 Liter einer 1 [Gew.-%] Schwefelsäure gereinigt. Neben einer verringerten Kalkbildung sollte die Opferanode durch die Abgabe von Zinkionen die Entstehung von Aragonit fördern, welches als weicher Kesselstein kristallisiert und sich nicht an den Bauteilen ablagert. Dieser Effekt war nicht durch die Calcium- und Magnesiumkonzentration im Abwasser messbar, sondern konnte nur anhand der Ablagerungen an den Elektroden beurteilt werden. Bei verstärkten Kalkablagerungen an den Kathoden war ein Anstieg der Zellspannung aufgrund höherer Widerstände zu erwarten. Abbildung 7-25 zeigt den CSB-Verlauf und die Zellspannungen in den Versuchsaufbauten mit und ohne Opferanode. Anhand dieser Verläufe ist keine Verbesserung der Zellspannung bei einem Einbau der Aktivanode ersichtlich. Die Unterschiede im CSB- und im Spannungsverlauf waren zu gering um eine Aussage treffen zu können.

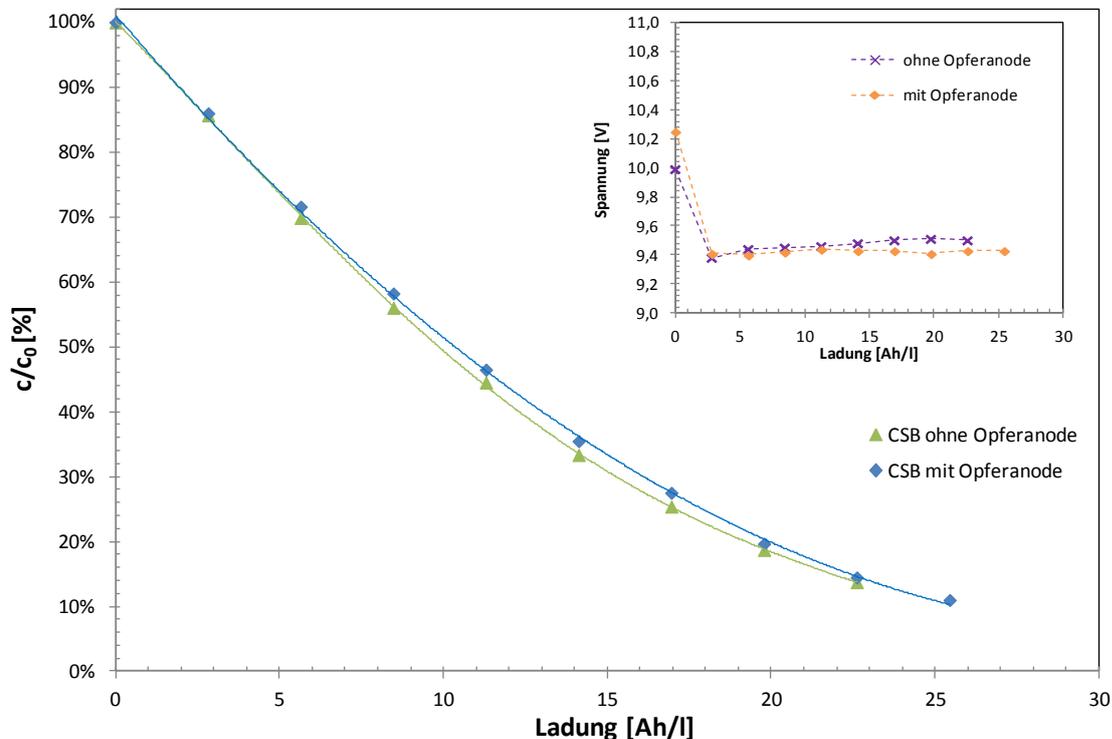


Abbildung 7-25: Vergleich CSB-Verlauf, Zellspannung mit/ohne Opferanode, Versuche: KalkOxV01 / KalkOx_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Glukose, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 5500 [mg/l], V = 372 [l], i = 1000 [A/m²], A = 1,05 [m²], V̇ = 2800 [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Der Einbau einer Opferanode in der Pilotanlage zeigte keine Veränderung bei der Verkalkung der Elektroden, wodurch die Verwendung in der elektrochemischen Abwasserbehandlung nicht empfohlen wird. Eine ausreichende Reinigungswirkung konnte nur mit sauren Spüllösungen erzielt werden. Alternativ kann ein regelmäßiges Umpolen der Elektroden oder der Einsatz von Ionentauschern zur Vorbehandlung des Abwassers

zielführend sein, um Ablagerungen in den Zellen zu verringern und einen kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens garantieren zu können.

7.3.2.2 Abgaszusammensetzung

Neben den Untersuchungen zur Verkalkung der Elektrolysezellen wurde auch die Abgaszusammensetzung während eines Versuches gemessen. In Gasprobensäcken wurde während der elektrochemischen Oxidation einer Glukoselösung das entstehende Abgas aufgefangen und mittels Gaschromatographie (Agilent 3000A, Micro GC) analysiert. Der gesamte Gasvolumenstrom wurde mittels Schwebekörper-Durchflussmesser bestimmt und betrug etwa 500 [NI/h] bei einer Stromdichte von 1000 [A/m²]. Tabelle 7-27 und Abbildung 7-26 zeigen die Gaszusammensetzung während der elektrochemischen Oxidation in der Pilotanlage.

Tabelle 7-27: GC-Analytik Gaszusammensetzung KalkOx_V02

Zeit [h]	Ladung [Ah/l]	N ₂ [Vol.%]	CO ₂ [Vol.%]	H ₂ [Vol.%]	O ₂ [Vol.%]	Summe [Vol.%]
1	2,8	2,73	20,96	74,03	2,27	100
2	8,5	2,30	23,45	68,55	5,69	100
3	14,1	2,00	19,21	66,34	12,45	100
4	19,8	2,31	13,50	64,93	19,27	100
5	25,4	2,23	8,59	64,68	24,49	100

Der Stickstoffanteil im Abgas blieb über die gesamte Versuchsdauer annähernd konstant. Das entstehende Kohlendioxid aus der Mineralisation der organischen Inhaltsstoffe nahm von etwa 21 [%] auf 8,5 [%] ab. Dies korrelierte mit dem Verlauf des CSB-Wertes in Abbildung 7-24. Bei verminderter CSB-Änderung im stofftransportkontrolliertem Bereich verringerte sich auch der CO₂-Anteil im Abgas. Gleichzeitig nahmen Nebenreaktionen an der Anode, wie die Bildung von Sauerstoff, zu. Der Sauerstoffanteil stieg dadurch von 2,3 [%] auf 25,5 [%] an. Die Wasserstoffbildung an der Kathode war annähernd konstant und änderte sich von 74 [%] auf 64,7 [%]. Die Abgaszusammensetzung stimmte mit dem Degradationsverlauf der organischen Substanzen überein und bestätigt die Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden.

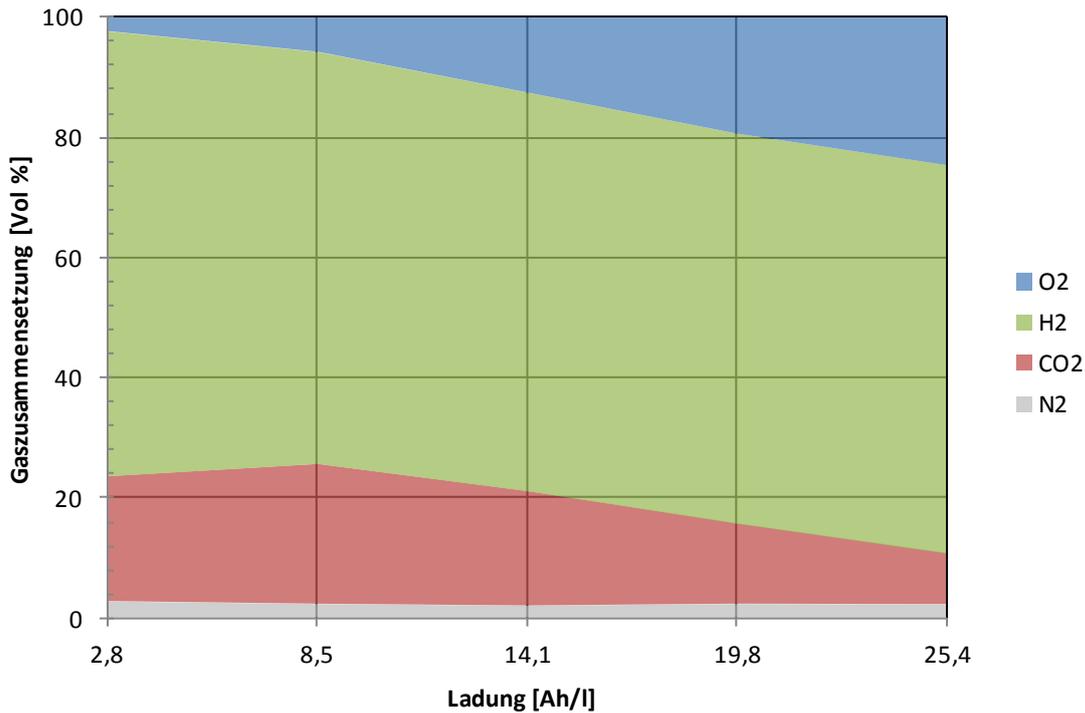


Abbildung 7-26: Abgaszusammensetzung KalkOx_V02

7.3.3 Elektrochemische Oxidation von phenolhaltigem Abwasser

Aufgrund der Vielzahl an organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen konnten Nebenreaktionen, Radikalfängerreaktionen und Hemmungen durch Ablagerungen nicht ausgeschlossen werden. Zur Bewertung des Elektrolyseprozesses wurden 400 Liter Abwasser bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] über eine Versuchsdauer von 24 Stunden durchgehend behandelt. Abbildung 7-27 zeigt die Farbveränderung des Abwasser in einem zweistündigem Intervall. Eine komplette Entfärbung konnte durch die oxidative Behandlung erreicht werden.



Abbildung 7-27: elektrochemische Behandlung von phenolhaltigem Abwasser

In Abbildung 7-28 sind die Degradationsverläufe der Summenparameter CSB und TOC sowie die Abnahme des Phenolindex dargestellt. Ein vollständiger Abbau aller relevanten organischen Substanzen konnte erreicht werden. Nach einem Ladungseintrag von 21 [Ah/l] konnte kein Phenol im Abwasser mehr detektiert werden. CSB- und TOC-Änderung stimmten mit einem typischen elektrochemischen Oxidationsverlauf überein. Nach einer

linearen Degradation im stromtransportkontrolliertem Bereich bis zu einem Ladungseintrag von 18,4 [Ah/l], folgte ein exponentieller Verlauf bis zur vollständigen Mineralisation der organischen Wasserinhaltsstoffe. Die CSB-Änderung bewegte sich in der Nähe des theoretisch möglichen CSB-Verlaufes, wodurch ein hoher Stromnutzungsgrad und eine geringe Nebenproduktbildung erreicht wurden.

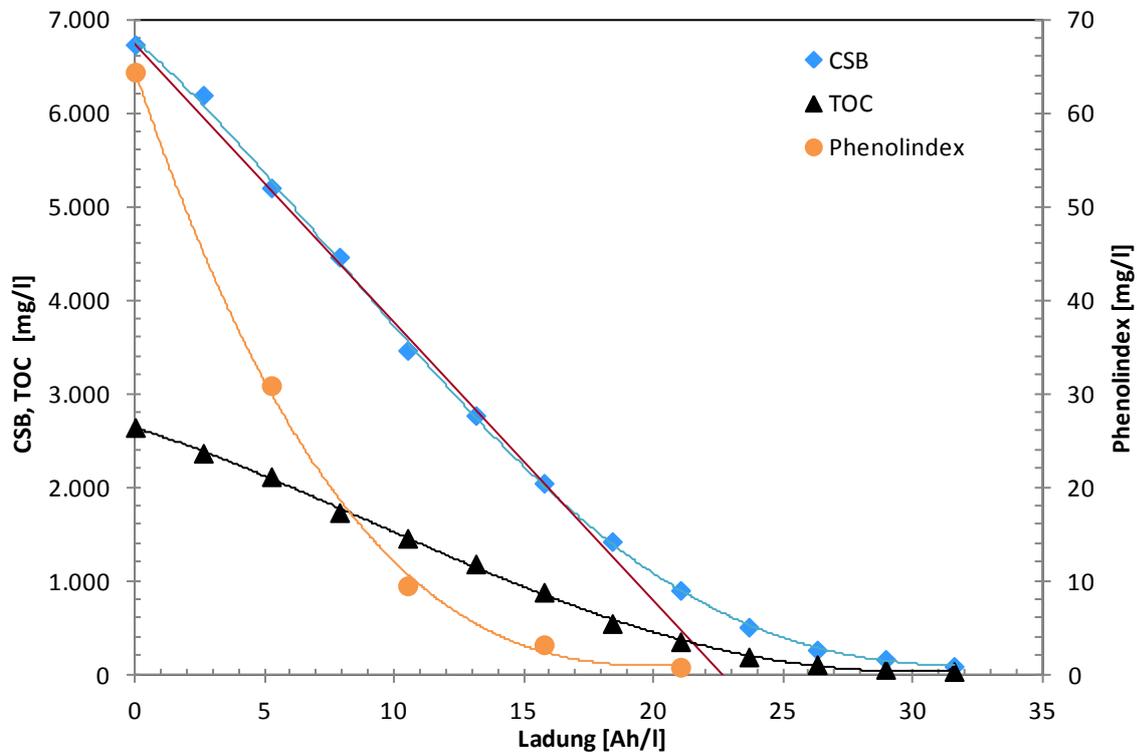


Abbildung 7-28: Verlauf der organischen Abwasserinhaltsstoffe, Versuch: PhenOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 6700$ [mg/l], $V = 400$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $V = 2800$ [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die Messwerte der anorganischen Wasserinhaltsstoffe während der Elektrolyse sind in Abbildung 7-29 dargestellt. Chlorid wurde fast vollständig oxidiert. Die Sulfationenkonzentration nahm um ungefähr ein Drittel ab, der Ammonium-Wert zeigte hingegen keine Veränderung. Die Abnahme von Calcium und Magnesium gab Rückschlüsse auf die Verkalkung der Elektroden. Nach der elektrochemischen Behandlung musste die Elektrolysezelle mit einer sauren Spüllösung behandelt werden, um die Kalkablagerungen in der Zelle zu entfernen (vgl. Kapitel 7.3.2).

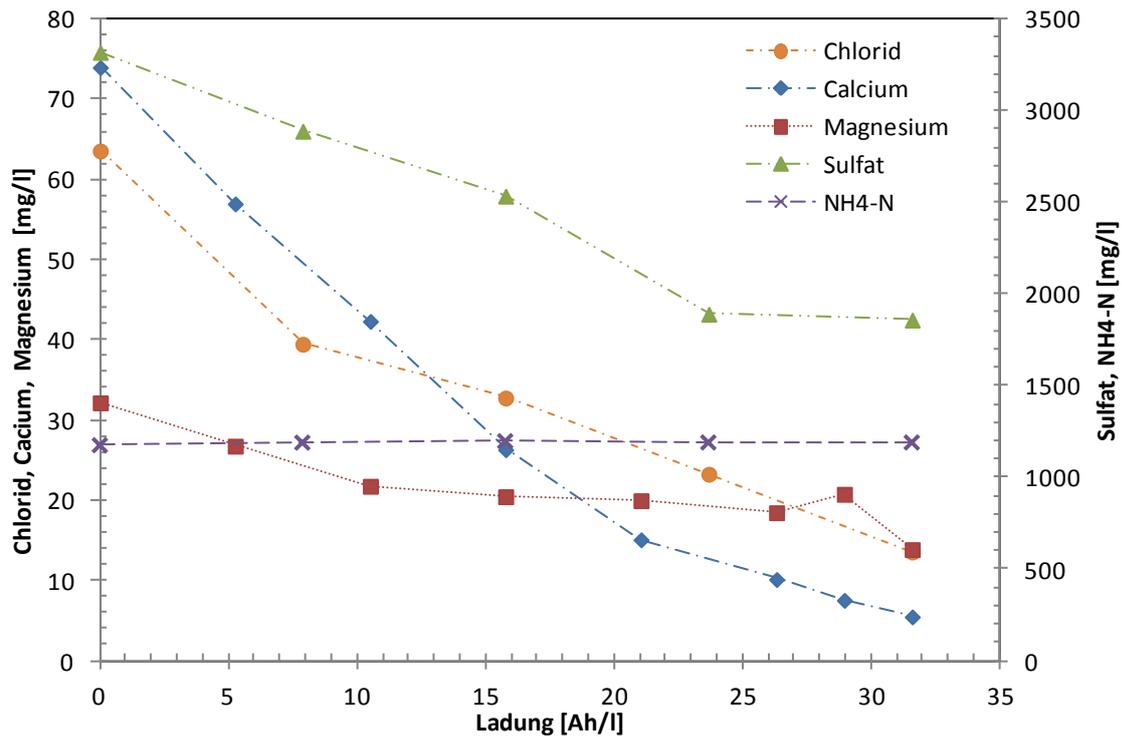


Abbildung 7-29: Verlauf der anorganischen Abwasserinhaltsstoffe, Versuch: PhenOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 6700$ [mg/l], $V = 400$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die elektrochemische Oxidation von phenolhaltigem Abwasser im Pilotmaßstab konnte erfolgreich bei ähnlichem Degradationsverlauf wie im Labormaßstab durchgeführt werden. Eine vollständige Abnahme der Zielsubstanzen CSB, TOC und Phenol wurde bei hohem Stromnutzungsgrad erzielt. Die starke Verkalkung der Elektroden aufgrund der hohen Calcium- und Magnesiumkonzentrationen im Abwasser behinderten einen kontinuierlichen Betrieb. Nach jedem behandeltem Batch war eine Reinigungsprozedur mit einer sauren Spüllösung notwendig, um eine Verblockung des Elektrodenspaltes und Beschädigungen an der Elektrolysezelle zu vermeiden. Diese Stillstandzeiten aufgrund von Wartungs- Reinigungsprozessen müssen bei einer Anlagenauslegung berücksichtigt werden.

7.4 Case Study II: Pilotierung Deponiesickerwasser

Basierend auf den Ergebnissen der elektrochemischen Oxidation von Deponiesickerwasser im Labormaßstab (vgl. Kapitel 6.5.7) wurden mit demselben Sickerwasser Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt. Trotz der Schwierigkeiten und Hemmungen (Schaumbildung, Ablagerungen, Hemmungen aufgrund von Huminstoffen) in den Laborversuchen wurde ein Lösungskonzept entwickelt, um dieses persistente Abwasser reinigen zu können. Ziel war die Reduzierung der organischen Inhaltsstoffe, um den Anforderungen für die Einleitung in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation nach den derzeit gültigen Rechtsvorschriften für die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien (AEV Deponiesickerwasser, Fassung vom 29.03.2011 [84]) zu entsprechen.

Die Versuchsergebnisse der elektrochemischen Behandlung von Deponiesickerwasser im Pilotmaßstab bestätigen, dass biologisch schwer abbaubare Substanzen im Abwasser an BDD-Elektroden oxidiert werden [81,114]. Aufgrund der komplexen Abwassermatrix und unterschiedlichen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen müssen Nebenreaktionen beachtet werden. Einerseits ist es möglich die Ammoniumkonzentration durch elektrochemisch generiertes Hypochlorit (HClO) zu verringern (vgl. Kapitel 6.3.3), andererseits besteht bei hohen Chloridkonzentrationen im Abwasser die Gefahr chlorierte organische Substanz zu erzeugen (vgl. 6.4.1). Die Publikationen von CABEZA ET AL [119,120] beschreiben, dass bei der elektrochemischen Behandlung von vorbehandeltem Deponiesickerwasser die Ammoniumfracht in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration deutlich reduziert werden konnte. Die Bildung von chlorierten organischen Substanzen bei der Behandlung von Sickerwasser an BDD-Elektroden wurde von ANGLADA ET AL [74] untersucht. Neben der Oxidation der organischen Substanzen wurden diese Nebenreaktionen bei der Elektrolyse im Pilotmaßstab bewertet, um die Grenzwerte der Abwasserverordnung einhalten zu können. Tabelle 7-28 listet die für diese Versuche relevanten Abwassergrenzwerte auf.

Tabelle 7-28: Auszug von Grenzwerten aus der AEV Deponiesickerwasser [84]

	Anforderungen an Einleitung in ein Fließgewässer	Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation	
pH-Wert	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5	[-]
Ammonium	10	200	[mg/l]
Chlorid	Gemessen als Toxizität	(Siehe AEV)	[mg/l]
AOX	0,5	0,5	[mg/l]
TOC	20	(Siehe AEV)	[mg/l]
CSB	50	(Siehe AEV)	[mg/l]

Die Zusammensetzung des Deponiesickerwassers ist in Tabelle 7-29 aufgelistet. Das geringe BSB₅/CSB Verhältnis bestätigte die schlechte biologische Abbaubarkeit des Abwassers. Als problematisch wurden die hohen Chlorid-, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen eingestuft. Eine Bildung von AOX und Verkalkungen der Elektroden konnten nicht ausgeschlossen werden. In Summe waren etwa 1000 Liter Deponiesickerwasser vorhanden. In einem ersten Schritt wurde die elektrochemische Oxidation mit unbehandeltem Rohabwasser durchgeführt, um die Effekte und Auswirkungen auf den Prozess im Pilotmaßstab beurteilen zu können. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Verfahrenskombinationen und Optimierungen erarbeitet, um eine Abwasserreinigung zur Einhaltung der geltenden Grenzwerte erzielen zu können. Eine ausführliche Beschreibung der praktischen Arbeiten zur Reinigung von Deponiesickerwasser ist in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Diplomarbeit von HAUNERDINGER [33] zu finden.

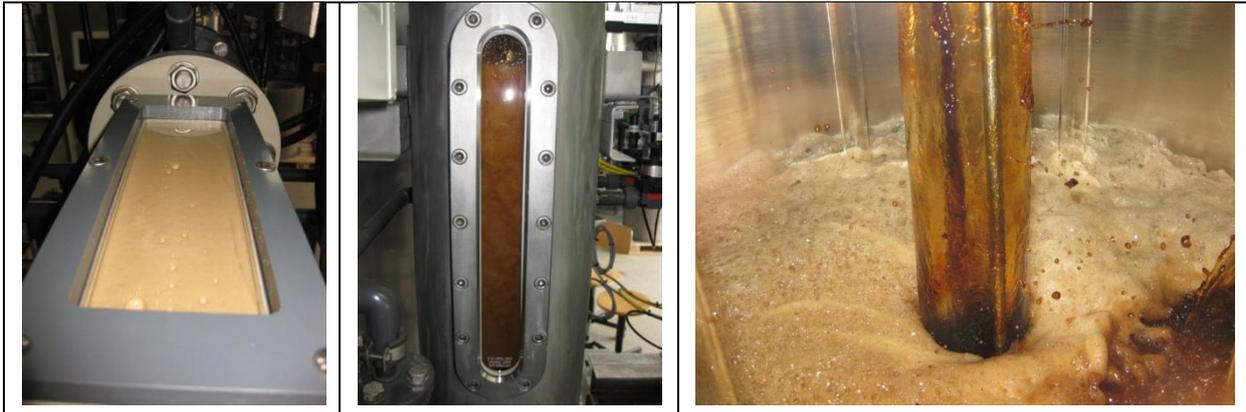
Tabelle 7-29: Abwassercharakteristik Deponiesickerwasser, Pilotierung

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 5300 - 5500 [mg/l] TOC: 2200 - 2300 [mg/l] BSB ₅ /CSB: 0,18 - 0,22 AOX: 1 – 1,5 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Sulfat: 850 - 1400 [mg/l] Chlorid: 1800 - 2000 [mg/l] Ammonium NH ₄ -N: 15 - 20 [mg/l] Nitrat NO ₃ -N: 30 – 160 [mg/l] Calcium: 220 - 250 [mg/l] Magnesium: 180 - 220 [mg/l]
Parameter	pH = 8,0 – 8,7 elektrische Leitfähigkeit = 10,2 – 11,4 [mS/cm] Farbe: dunkelbraun
Behandlungsziel	Abbau der schwer abbaubaren organischen Substanzen
Anmerkung	Deponiesickerwasser von einer Restmülldeponie

7.4.1 Anodische Oxidation von Rohabwasser

Die elektrochemische Behandlung wurde mit 410 Liter Abwasser bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] durchgeführt. Als Kathode wurden CFC-Elektroden verwendet. Die Probenahme erfolgte zu Beginn stündlich, ab Stunde vier wurde alle zwei Stunden eine Probe analysiert. Kurz nach Versuchsstart war eine starke Schaumbildung in der Zelle sowie im Entgasungs- und im Vorlagebehälter zu beobachten. In Tabelle 7-30 ist die Schaumentwicklung in der Zelle und in den Behältern im Betrieb der Elektrolyse abgebildet. Ein störungsfreier Betrieb war mit diesem Gas-/Flüssigkeitsgemisch nicht möglich. Einerseits wurde die Oxidation an den Elektroden gehemmt, andererseits funktionierten die Füllstandssensoren der Behälter und die Pumpenregelung nicht korrekt.

Tabelle 7-30: Elektrolysezelle (links); Entgasungsbehälter (mitte), Vorlagebehälter (rechts) während der Elektrolyse



Infolgedessen wurden zu Beginn des Versuches 104 Gramm Antischaummittel in den Vorlagebehälter dosiert. Eine weitere Zugabe von 102 Gramm erfolgte nach drei Stunden. Erst ab diesem Zeitpunkt konnte die Schaumbildung soweit verringert werden, dass keine Störungen im Prozess mehr zu erwarten waren. Abbildung 7-31 zeigt den Verlauf der organischen Summenparameter. Zu Beginn der Elektrolyse bis zu einem Ladungseintrag von etwa 5 [Ah/l] wurde aufgrund der starken Schaumbildung der CSB-Wert nur geringfügig reduziert. Danach war eine stetige Degradation der organischen Substanzen zu messen. Dennoch verlief die Oxidation in diesem Bereich deutlich schlechter als bei anderen Abwässern. Der Abstand zwischen den gemessenen CSB-Werten und dem theoretischen Abbau, sowie die unterschiedliche Steigung der Linien wiesen auf Hemmungen im Oxidationsprozess hin. Zudem konnte keine vollständige Reduktion des CSB-Wertes erzielt werden. Es wurde vermutet, dass Faktoren, wie die Schaumbildung, der Anteil von Huminstoffen im Abwasser und Ablagerungen in der Zelle die elektrochemischen Reaktionen wesentlich beeinflussten. Abbildung 7-30 zeigt das Aussehen der Proben während des Oxidationsprozesses.



Abbildung 7-30: elektrochemische Behandlung von Deponiesickerwasser

Im Inset von Abbildung 7-31 sind die Verläufe von Chlorid, freiem Chlor und AOX dargestellt. Die Chloridionen wurden fast vollständig oxidiert. Der AOX-Wert stieg bis zu einem Maximum von 19,2 [mg/l] bei einem Ladungseintrag von 10 [Ah/l] an. Bei fortschreitender Versuchsdauer wurden die generierten halogenierten organischen Substanzen wieder bis zu einem Wert unter 5 [mg/l] oxidiert. Gebildetes freies Chlor reagierte mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen und wurde im Konzentrationsbereich von 2 bis 4 [mg/l] detektiert. Zusätzlich war ein merklicher Chlorgeruch im Vorlagebehälter zu vernehmen, vermutlich durch die Reaktion von freiem Chlor mit stickstoffhaltigen Verbindungen zu Chloraminen.

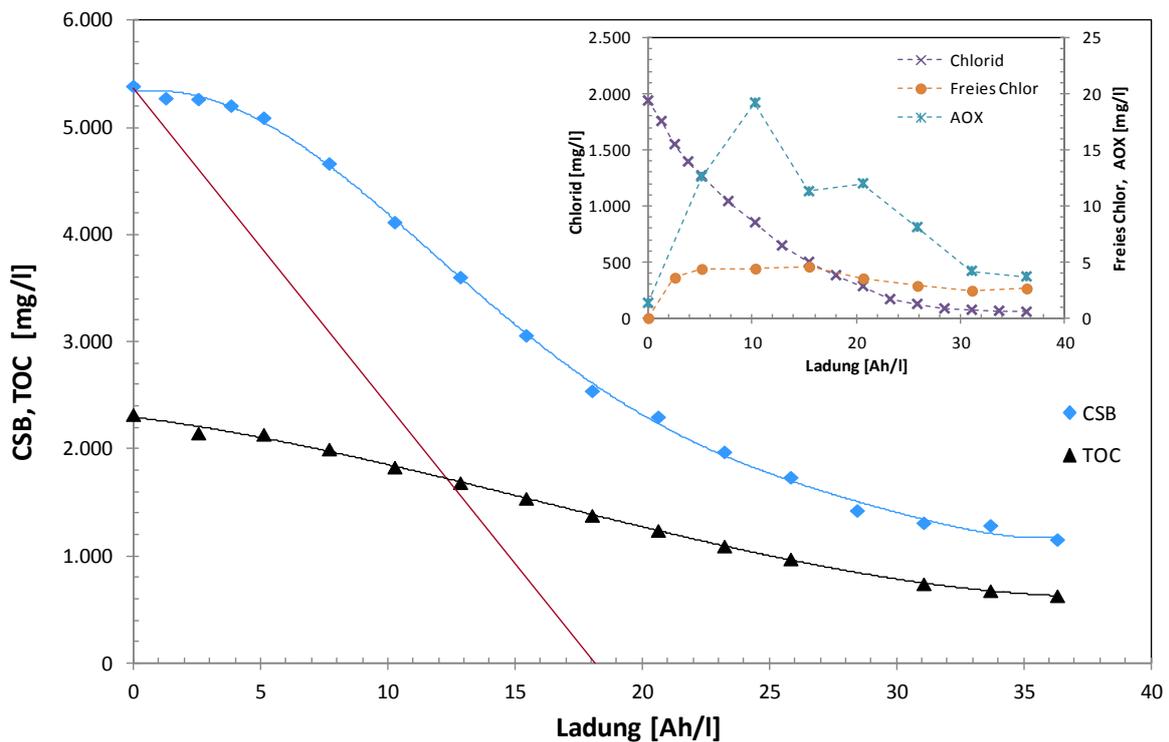


Abbildung 7-31: Verlauf organischer Substanzen, Einfluss von Chlorid, Versuch: LFLOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 5400 [mg/l], V = 410 [l], i = 500 [A/m²], A = 1,05 [m²], V̇ = 2800 [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Die Verläufe der anorganischen Komponenten sind in Abbildung 7-32 abgebildet. Ammonium nahm von 22 [mg/l] am Versuchsstart auf 5 [mg/l] ab. Der Nitratwert stieg von 83 [mg/l] auf 155 [mg/l] an, wegen der Reaktionen mit Chlorid und den oxidativen Bedingungen. Die deutliche Abnahme von Calcium und Magnesium ließ auf eine zunehmende Verkalkung der Elektroden während des Versuches schließen. In Tabelle 7-31 ist der Elektrodenstack nach der Elektrolyse des Deponiesickerwasser zu sehen. Starke Ablagerungen zwischen den Elektroden waren festzustellen. Die Konsistenz der Ablagerungen ließ auf eine Mischung aus Calciumcarbonat und organischen Substanzen schließen.

Tabelle 7-31: Ablagerungen, Verkalkung in der Zelle und an den Elektroden

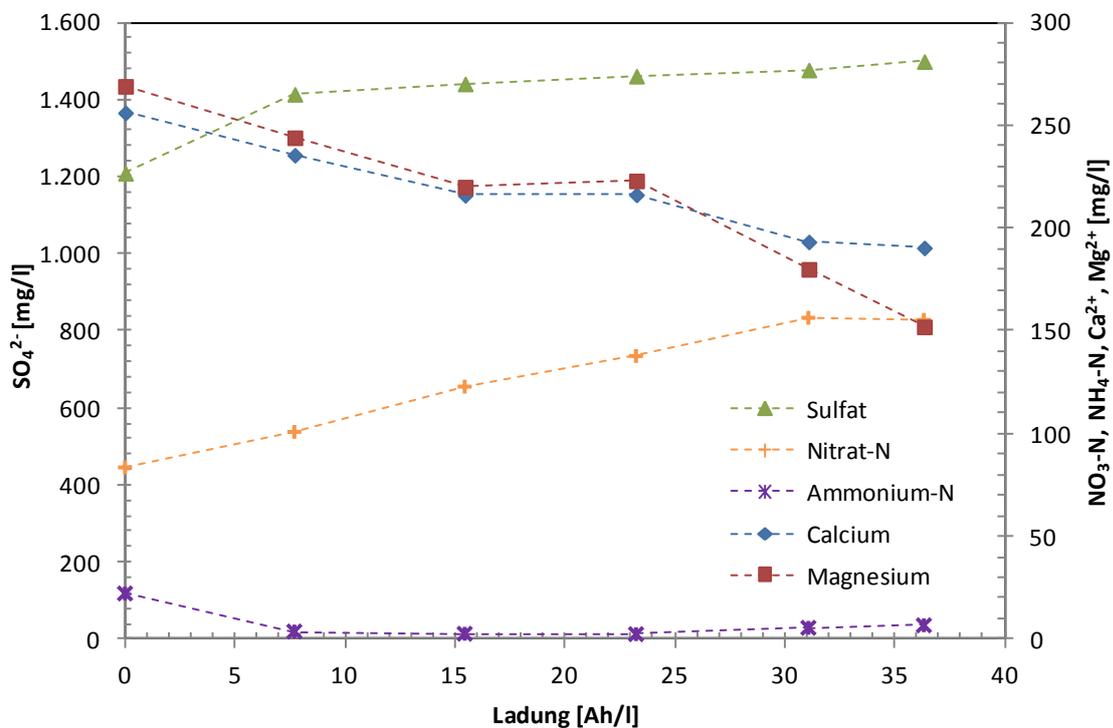
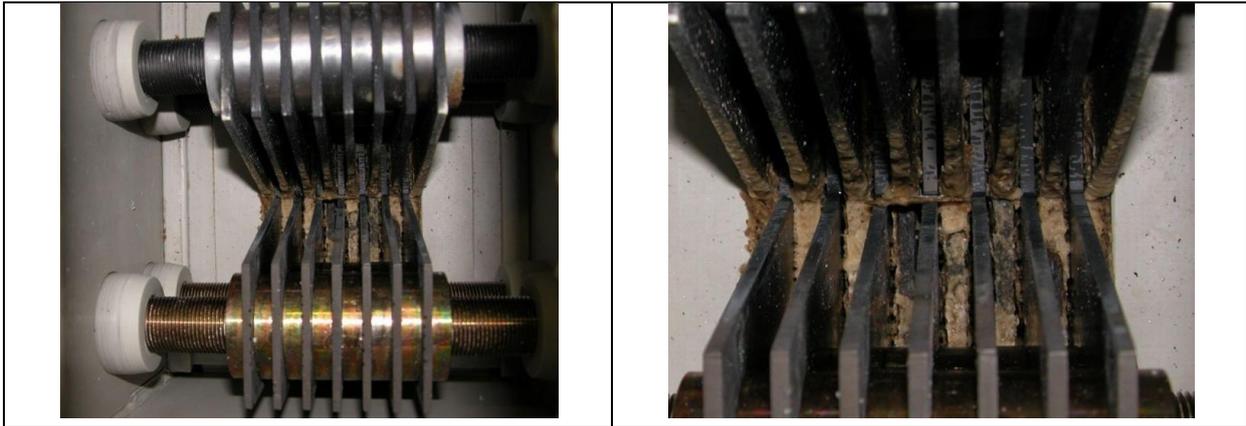


Abbildung 7-32: Verlauf anorganischer Substanzen, Versuch: LFLOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 5400 [mg/l], V = 410 [l], i = 500 [A/m²], A = 1,05 [m²], \dot{V} = 2800 [l/h]

Die elektrochemische Behandlung im Pilotmaßstab von Rohabwasser einer Deponie war nicht zufriedenstellend. Die geforderte Degradation der organischen Summenparameter konnten nicht erreicht werden, generierte halogenierte organische Substanzen überstiegen den Grenzwert und die starke Schaumbildung behinderte die Oxidation sowie den Gesamtprozess. Zudem war aufgrund der deutlichen Ablagerungen von organischen und anorganischen Substanzen an den Elektroden und in der Zelle kein dauerhaft stabiler Betrieb möglich. Nach der Elektrolyse wurden die Elektrolysezelle und die Behälter mit saurer Spüllösung gereinigt. Die Ablagerungen konnten dadurch vollständig entfernt werden. Infolge dieser Ergebnisse war eine Vorbehandlung des Deponiesickerwassers notwendig, um mit einem elektrochemischen Prozess das Abwasser reinigen zu können.

7.4.2 Verfahrenskombination: chemische Fällung/EAOP/Aktivkohleabsorption

Nach einem Vergleich von unterschiedlichen Behandlungstechnologien zur Reinigung von Deponiesickerwasser wurde eine chemische Fällung basierend auf der Zugabe von Eisensalzen angestrebt [121]. Der anfallende Eisenschlamm aus der Fällung sollte auf der Deponie entsorgt werden. In einem Flockungsverfahren werden feinste, suspendierte Substanzen und kolloidal gelöste Wasserinhaltsstoffe koaguliert und anschließend als Flocken abgetrennt. Die Abtrennung kann mittels Sedimentation, Filtration oder auch durch Zentrifugation erfolgen. Die Sickerwässer von Deponien beinhalten in der Regel einen großen Anteil an Huminstoffen, welche zur Gruppe der Kolloide zählen (vgl. Kapitel 6.2). Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften werden diese ungelösten Substanzen bei einer Abwasserbehandlung häufig chemisch gefällt. Typische Fällungsmittel sind Eisen- und Aluminiumsalze, wie Eisensulfat, Eisenchlorid oder Aluminiumsulfat. Neben der Stoffmengenkonzentration ist der pH-Wert des Wassers eine wichtige Einflussgröße. Bei zu starker pH-Absenkung bleiben die Metallhydroxide in Lösung und fallen nicht als Flocken aus [26].

Versuche zur chemischen Fällung von Deponiesickerwasser wurden von RIVAS ET AL [122] und LI ET AL [123] publiziert. Als Fällungsmittel wurde Eisen(III)-Chlorid in verschiedenen Konzentrationen und pH-Werten eingesetzt, wodurch ein Großteil der organischen Substanzen aus dem Abwasser entfernt werden konnte. Diese beiden Einflussparameter wurden mit dem vorhandenen Deponiesickerwasser variiert. Bei jeweils 100 [ml] Rohabwasser wurde der pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt und FeCl_3 dosiert. In Summe dauerte der Fällungsvorgang 25 Minuten. Anschließend wurde mit einem Faltenfilter (Macherey-Nagel MN 616) der Feststoff abgetrennt und der CSB-Wert in der Lösung bestimmt.

In Abbildung 7-33 sind die Ergebnisse der CSB-Reduktion mit 2 [g/l] Eisen(III)-Chlorid bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Der pH-Wert des unbehandelten Abwassers betrug 8,8 und wurde bis auf einen Wert von 4 gesenkt. Bis zu einem pH-Wert von 5,5 war eine deutliche Abnahme des CSB-Wertes festzustellen. Bei niedrigerem pH-Wert konnte keine Verbesserung erzielt werden. Das Optimum für ein Fällungsverfahren war ein pH-Wert im Abwasser von 5,5. Zusätzlich wurde der Einfluss der Eisensalzkonzentration untersucht (vgl. Abbildung 7-34). Bei einem pH-Wert von 5,5 und 8,8 wurde zwischen 0,5 [g/l] und 3 [g/l] Eisen(III)-Chlorid dosiert. Das beste Ergebnis konnte bei einer FeCl_3 -Konzentration von 2 [g/l] und einem pH-Wert von 5,5 erzielt werden. Insgesamt betrug die CSB-Reduktion über 90 [%] bei diesen Fällungsparametern. Eine weitere Erhöhung der Eisenionenkonzentration brachte keine Verbesserung.

Abbildung 7-35 zeigt die filtrierten Proben mit einer Eisen(III)-Chlorid Konzentration von 1 [g/l], 1,5 [g/l] und 2 [g/l] bei pH-Werten von 5,5 und 8,8. Anhand der Farbe und Trübheit ist deutlich ersichtlich, dass bei Probennummer fünf ($c_{\text{FeCl}_3} = 2$ [g/l], pH = 5,5) die besten Ergebnisse erzielt werden konnten.

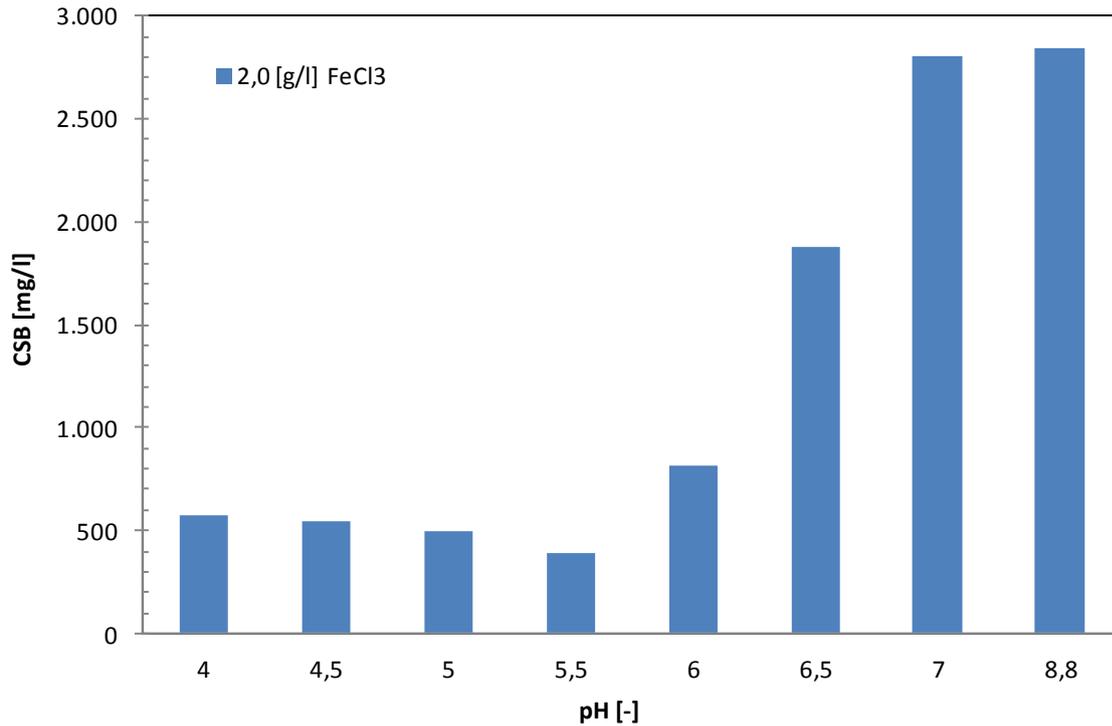


Abbildung 7-33: Fällung mit FeCl_3 bei unterschiedlichen pH-Werten, Versuch: FeCl3_V01, Substanz: Realabwasser, $\text{CSB}_0 = 5400$ [mg/l], $V = 0,1$ [l], $c_{\text{FeCl}_3} = 2$ [g/l], $t = 25$ [min]

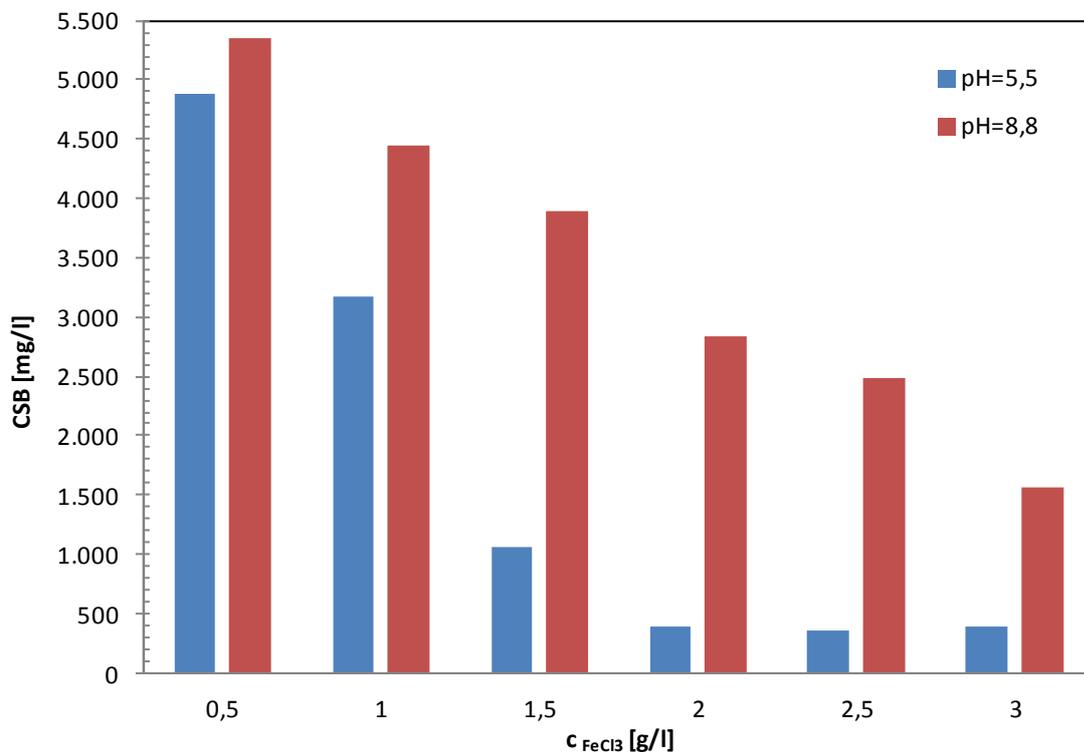


Abbildung 7-34: Variation der FeCl_3 -Konzentration bei unterschiedlichen pH-Werten, Versuche: FeCl3_V02 / FeCl3_V03, Substanz: Realabwasser, $\text{CSB}_0 = 5400$ [mg/l], $V = 0,1$ [l], $c_{\text{FeCl}_3} = 0,5 - 3$ [g/l], $t = 25$ [min]



Abbildung 7-35: Fällung bei unterschiedlicher FeCl_3 -Konzentration ($c_{\text{FeCl}_3}=1$ [g/l]: Probe: 1 und 2, $c_{\text{FeCl}_3}=1,5$ [g/l]: Probe: 3 und 4, $c_{\text{FeCl}_3}=2$ [g/l]: Probe: 5 und 6) und pH-Wert (pH=5,5: Probe: 1,3 und 5, pH=8,8: Probe: 2,4 und 6), (Probennummerierung von links nach rechts)

Nach Festlegung der optimalen Fällungsparameter wurde das vorbehandelte Abwasser in der Laboranlage elektrochemisch behandelt. Der CSB-Wert betrug bei Versuchsbeginn etwa 500 [mg/l]. Bei dieser Konzentration lief die elektrochemische Oxidation vollständig im stofftransportkontrolliertem Bereich ab. Eine Abweichung vom theoretischen CSB-Verlauf war zu erwarten, dennoch konnte ein vollständiger Abbau der organischen Fracht bei einem Ladungseintrag von 6,5 [Ah/l] erzielt werden (vgl. Abbildung 7-36). Aufgrund der Dosierung von Eisen(III)-Chlorid erhöhte sich die Chloridkonzentration im Abwasser deutlich. Im Inset ist der Verlauf von Chlorid und AOX während der Oxidation dargestellt. Basierend auf der großen Differenz zwischen Chlorid und den organischen Substanzen, wurde ein hoher AOX-Wert am Ende des Versuches gemessen.

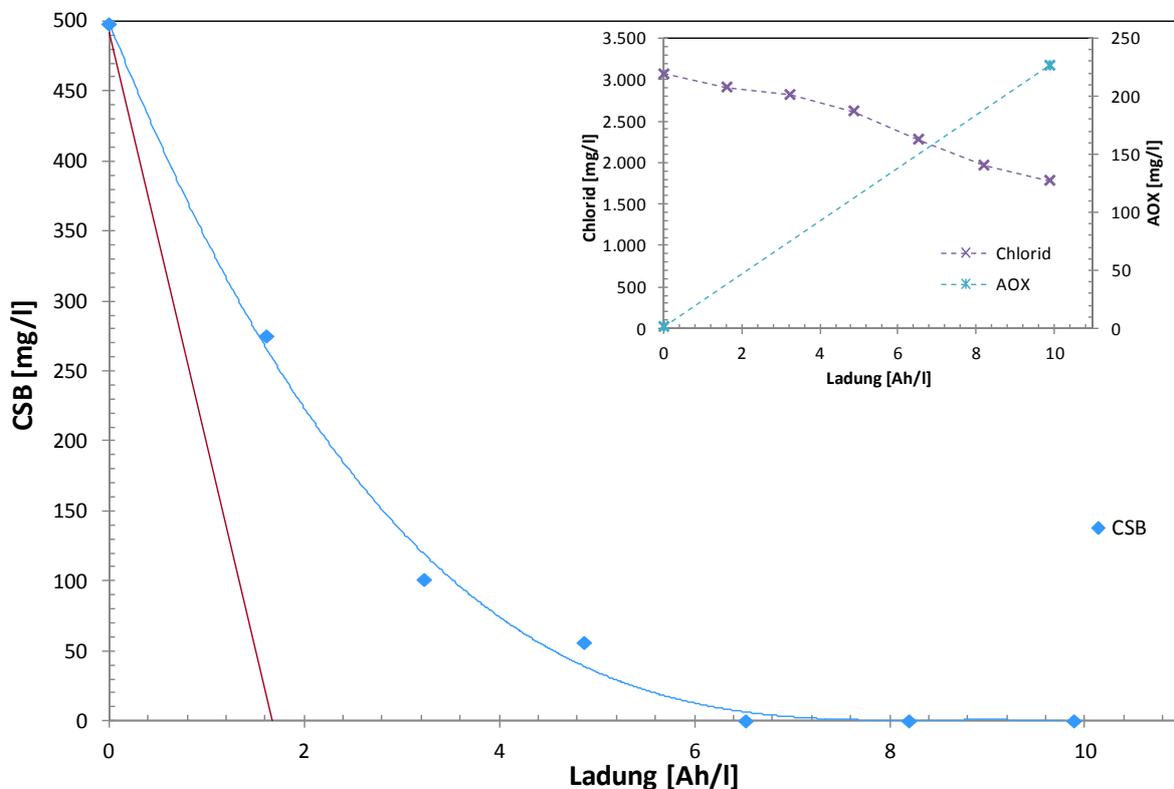


Abbildung 7-36: Verlauf vorbehandeltes Deponiesickerwasser, Versuch: AWV_HB_FeCl3_V03,; Versuchsaufbau: Elektrolyse III, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $\text{CSB}_0 = 500$ [mg/l], $V = 7$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 0,075$ [m²], $\dot{V} = 500$ [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Zur Entfernung von generierten chlorierten organischen Substanzen nach der Elektrolyse wurde das Abwasser über eine Säule mit granulierter Aktivkohle geführt (vgl. Abbildung 7-37). Mit diesem Behandlungsschritt konnte der AOX-Wert bis auf etwa 1 [mg/l] reduziert werden. Untersuchungen zu Verweilzeit und Durchbruchverhalten der Aktivkohlesäule wurden nicht durchgeführt. Die Versuchsparameter zur Adsorption der halogenierten organischen Verbindungen im Abwasser sind in Tabelle 7-32 aufgelistet.

Tabelle 7-32: Parameter Aktivkohle

Aktivkohletyp	Volumen Aktivkohle	Anzahl Probendurchlauf
AquaSorb CS 8 x 30 mesh Jacobi Carbons	70 [ml]	10 Durchläufe (AWV_HB_FeCl3_V03) 3 Durchläufe (LFLOx_V02)



Abbildung 7-37: Aktivkohleabsorption Labormaßstab

Eine Verfahrenskombination, bestehend aus Fällung mit Eisen(III)-Chlorid, elektrochemischer Behandlung an BDD-Elektroden und Aktivkohleabsorption, konnte erfolgreich umgesetzt werden, um die schwer abbaubaren organischen Substanzen aus dem Deponiesickerwasser zu entfernen. Problematische Nebenprodukte wurden an der Aktivkohle zuverlässig adsorbiert.

7.4.3 Verfahrenskombination im Pilotmaßstab

Die Behandlung des Deponiesickerwassers erfolgte in drei Verfahrensschritten:

- Chemische Fällung mit Eisen(III)-Chlorid
- Elektrochemische Behandlung an BDD-Elektroden
- Adsorption an granulierter Aktivkohle

Das Scale-up in den Pilotmaßstab wurde für die Fällung und die elektrochemische Behandlung durchgeführt. Der abschließende Verfahrensschritt, die Adsorption an Aktivkohle, fand im Labormaßstab statt.

7.4.3.1 Verfahrensbeschreibung

Aufgrund der Schlammbildung bei der Fällung war mit einem erheblichen Volumenverlust nach diesem Verfahrensschritt zu rechnen. Insgesamt wurden 570 Liter Deponiesickerwasser mit 2 [g/l] FeCl_3 bei einem pH-Wert von 5,5 behandelt. Der pH-Wert wurde mit 20 [Gew.%) Schwefelsäure eingestellt. Nach vollständiger Durchmischung der Chemikalien im Vorlagebehälter konnten die koagulierten Partikel für 24 Stunden im Behälter sedimentieren. Tabelle 7-33 zeigt das Sedimentationsverhalten des Schlammes bei verschiedenen Absetzzeiten. Anschließend wurde der klare Überstand mit einer Pumpe abgezogen. Das übrige Feststoff-/Flüssigkeitsgemisch wurde zentrifugiert und mit einem Sackfilter (Porengröße 1 [μm]) filtriert, um möglichst viel vorbehandeltes Abwasser für die Elektrolyse zu erzeugen. Insgesamt konnten 350 Liter schlammfreies Abwasser gewonnen werden.

Tabelle 7-33: Sedimentationsverhalten nach Fällung, Start (links), nach 4 Stunden (Mitte), nach 19 Stunden (rechts)



Nach der Fällung wies das Abwasser eine andere Abwassermatrix als das Rohabwasser auf. Sowohl CSB- als auch TOC-Wert konnten um über 90 [%] reduziert werden. Aufgrund der Zugabe von Sulfat- und Chloridionen, bedingt durch die Schwefelsäure und das Eisen(III)-Chlorid, stiegen diese Werte deutlich an. Zusätzlich wurden ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und ein wesentlich niedriger pH-Wert gemessen. Die Konzentration der halogenierten organischen Substanzen zeigte keine Veränderung. In Tabelle 7-34 sind die Abwasserinhaltsstoffe nach der Fällung aufgelistet.

Tabelle 7-34: Abwassercharakteristik vorbehandeltes Deponiesickerwasser, Pilotierung

Wassermatrix	<u>Organische Komponenten:</u> CSB: 520 [mg/l] TOC: 190 [mg/l] AOX: 1,0 [mg/l] <u>Anorganische Komponenten:</u> Sulfat: 3400 [mg/l] Chlorid: 3070 [mg/l] Ammonium NH ₄ -N: 13 [mg/l] Nitrat NO ₃ -N: 45 [mg/l] Calcium: 270 [mg/l] Magnesium: 280 [mg/l]
Parameter	pH = 3,6 elektrische Leitfähigkeit = 13,8 [mS/cm] Farbe: hellbraun, leicht trüb
Behandlungsziel	Abbau der schwer abbaubaren organischen Substanzen
Anmerkung	Vorbehandeltes Deponiesickerwasser

In der Pilotanlage wurden 350 Liter vorbehandeltes Deponiesickerwasser bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] elektrolysiert (Anode: BDD, Kathode: 1.4301). Auch nach dem Fällen eines Großteils der organischen Substanzen trat eine starke Schaumbildung in der Elektrolysezelle auf. Zur Eindämmung des Schaumes wurden 25 Gramm Antischaummittel dosiert. Anschließend war ein störungsfreier Betrieb der Elektrolyse möglich. Aufgrund des niedrigen CSB-Wertes zu Beginn der Elektrolyse war ein exponentieller Abbau der organischen Inhaltsstoffe zu beobachten. Die gesamte Elektrolyse lief bei dieser Stromdichte im stofftransportkontrolliertem Bereich ab. Abbildung 7-38 zeigt die CSB-Abnahme während der Oxidation. Im Inset sind die Verläufe von Chlorid, freiem Chlor und AOX dargestellt. Die hohe Chloridkonzentration in Kombination mit der geringen organischen Fracht verursachte elektrochemische Nebenreaktionen mit den Chloridionen im Abwasser. Eine Abnahme der Chloridionen war gleichzeitig mit einem Anstieg von freiem Chlor und halogenierten organischen Verbindungen im Elektrolyten zu sehen. Nach vollständiger Degradation der organischen Substanzen nach etwa 9 [Ah/l] war keine Zunahme des AOX-Wertes mehr zu beobachten. Zur Oxidation der generierten halogenierten organischen Substanzen hätte die Elektrolysedauer verlängert werden müssen.

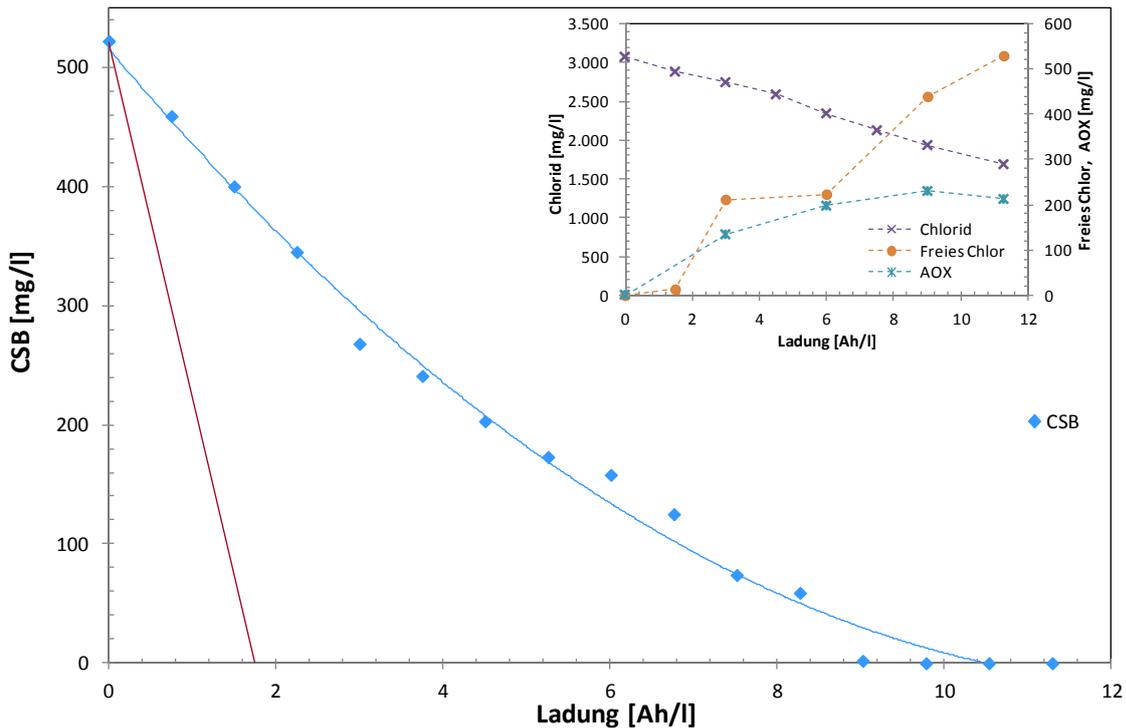
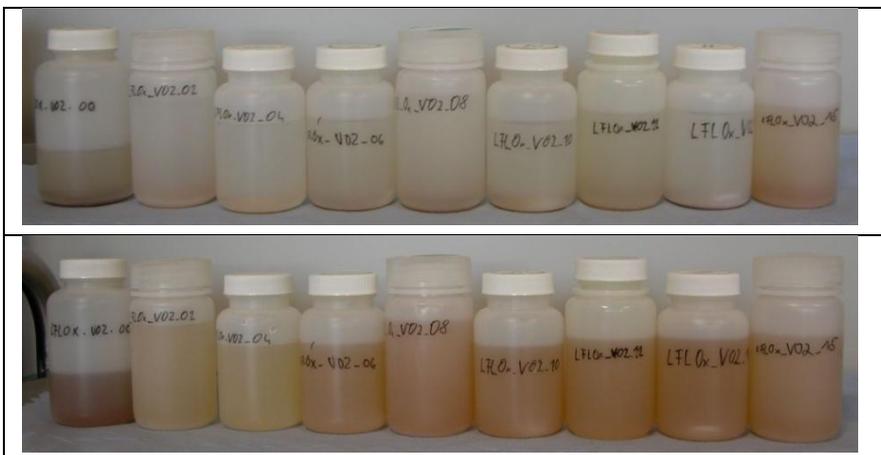


Abbildung 7-38: Verlauf organischer Substanzen, Einfluss von Chlorid, vorbehandeltes Deponiesickerwasser, Versuch: LFLOx_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 520 [mg/l], V = 350 [l], i = 500 [A/m²], A = 1,05 [m²], \dot{V} = 2800 [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

In Abbildung 7-39 sind die Verläufe der anorganischen Komponenten dargestellt. Ammonium wurde durch die Reaktion mit freiem Chlor vollständig abgebaut, der Nitrat-Wert stieg hingegen von 45 [mg/l] auf 90 [mg/l] an. Calcium und Magnesium nahmen im geringeren Ausmaß im Vergleich zur Elektrolyse des Rohabwassers ab. Der Vergleich der nicht aufgeschüttelten und aufgeschüttelten Proben nach der Elektrolyse zeigte, dass sich unlösliche Substanzen im Elektrolyten absetzen. Zur Abtrennung dieser Inhaltsstoffe war ein zusätzlicher Filtrationsschritt notwendig.

Tabelle 7-35: elektrochemische Behandlung von vorbehandeltem Deponiesickerwasser, nicht aufgeschüttelt (oben), aufgeschüttelt (unten)



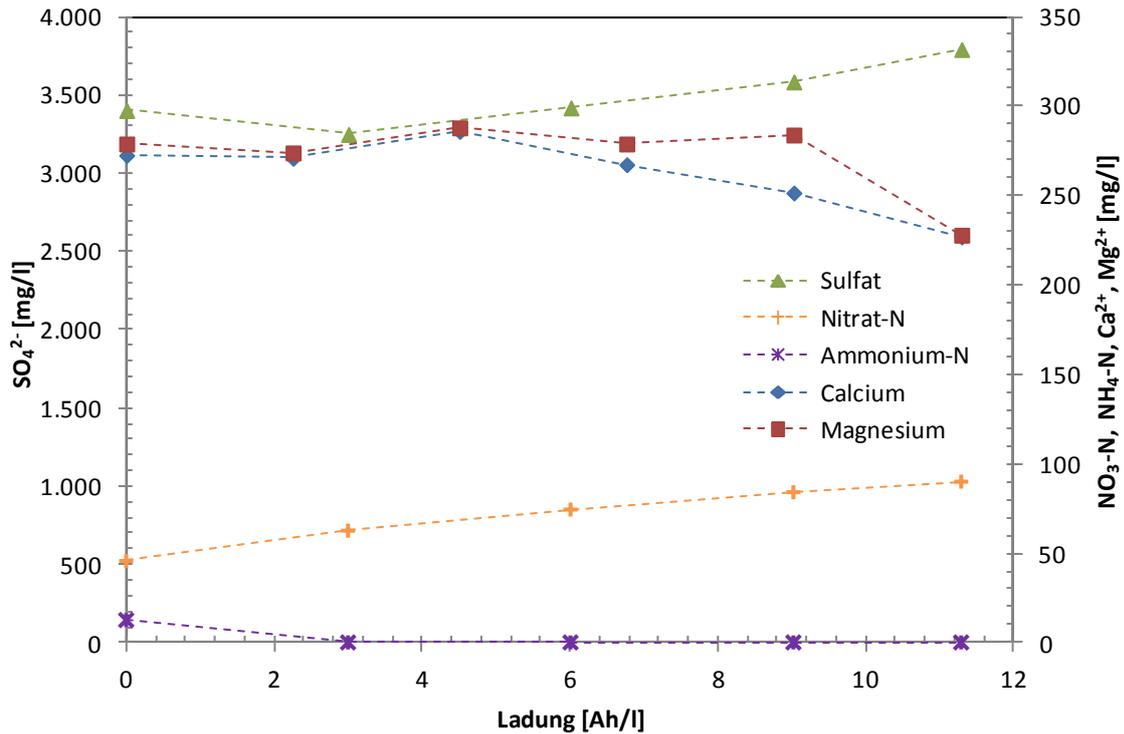
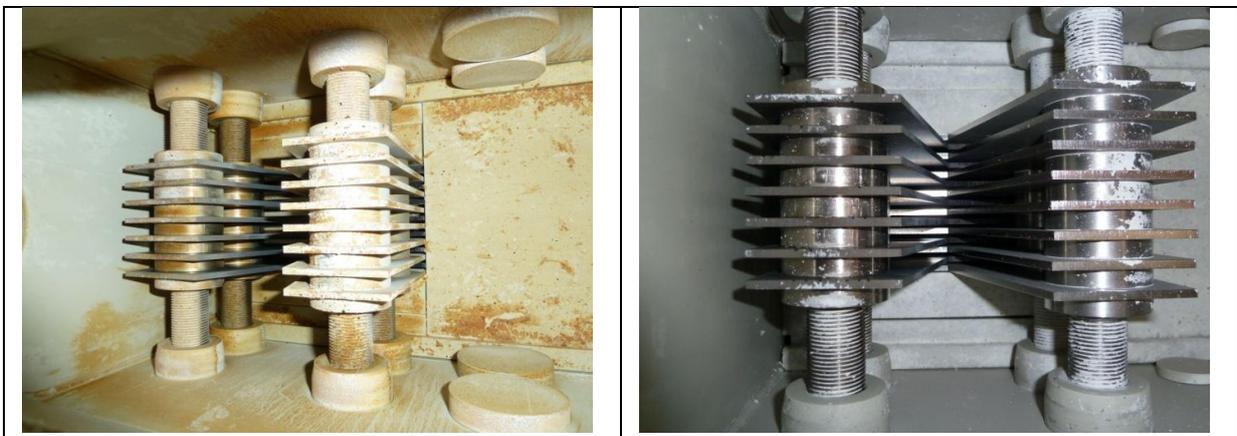


Abbildung 7-39: Verlauf anorganischer Substanzen, vorbehandeltes Deponiesickerwasser, Versuch: LFLOx_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, CSB₀ = 520 [mg/l], V = 350 [l], i = 500 [A/m²], A = 1,05 [m²], V = 2800 [l/h]

Die optische Begutachtung der Elektrolysezellen zeigte Kalkablagerungen an den Elektroden und ungelöste Feststoffpartikel im Inneren des Zellgehäuses. Während der Elektrolysedauer waren keine Auswirkungen dieser Feststoffe auf die Zellspannung feststellbar. Die Ablagerungen waren deutlich weniger als bei der Elektrolyse des Rohabwassers (vgl. Kapitel 7.4.1). Die nachgeschaltete Reinigungsprozedur (vgl. Kapitel 7.3.2) mit saurer Spüllösung entfernte die Ablagerungen an den Elektroden zuverlässig. In Tabelle 7-36 ist die Elektrolysezelle nach der Behandlung des vorbehandelten Deponiesickerwassers und nach dem Reinigungsprozess abgebildet.

Tabelle 7-36: Elektrolysezelle nach der Elektrolyse (links), nach Reinigung mit saurer Spüllösung (rechts)



Nach der elektrochemischen Oxidation des vorbehandelten Deponiesickerwassers konnte der Einleitgrenzwert für den CSB-Wert nach den Anforderungen der AEV Deponiesickerwasser unterschritten werden (vgl. Tabelle 7-28). Die gemessenen AOX-Konzentration lag jedoch deutlich über den geforderten Werten. Zur Entfernung der halogenierten organischen Substanzen wurden im Labormaßstab 10 Liter des elektrolysierten Abwassers mittels Aktivkohleabsorption (vgl. Tabelle 7-32) behandelt. Dadurch konnte die Konzentration des freien Chlors auf 0,1 [mg/l] und des AOX-Wertes auf 0,7 [mg/l] reduziert werden.

7.4.3.2 Bewertung Verfahrenskombination

Sämtliche gemessenen Abwasserparameter der Verfahrensschritte: Fällung mit Eisen(III)-Chlorid, elektrochemische Behandlung (EAOP) und Adsorption an Aktivkohle sowie die Grenzwerte für die Einleitung in Fließgewässer nach der Einleitverordnung (AEV Deponiesickerwasser) sind in Tabelle 7-37 aufgelistet. Das Aussehen und die Farbe des Abwassers nach der jeweiligen Behandlung sind in Abbildung 7-40 zu sehen. Mit der gewählten Verfahrenskombination konnte das Ziel, die Entfernung der schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffe im Deponiesickerwasser unter Einhaltung der relevanten Einleitgrenzwerte erreicht werden.

Tabelle 7-37: Vergleich Verfahrenskombination, Abwasserparameter

		Roh-abwasser	Fällung	EAOP	Aktiv-kohle	AEV
Farbe	[-]	Dunkel-braun	Hell / Zwiebel-schale	farblos mit Nieder-schlag	farblos	-
pH	[-]	8,72	3,65	7,41	7,4	6,5–8,5
Leitfähigkeit	[mS/cm]	10,2	13,8	14,9	15,0	-
CSB	[mg O ₂ /l]	5385	522	0	0	50
Chlorid	[mg Cl/l]	1938	3072	1687	1626	-
Nitrat-N	[mg NO ₃ -N/l]	83	45,6	89,9	44,7	-
freies Chlor	[mg Cl ₂ /l]	0	0	529,2	0,14	-
Ammonium-N	[mg NH ₄ -N/l]	22	12,5	0	0	10
AOX	[mg AOX/l]	1,35	1	212,4	0,7	0,5
TOC	[mg TOC/l]	2318,6	192,2	70,4	23,0	20
TIC	[mg TIC/l]	521,1	194,3	17,7	37,6	-
Sulfat	[mg SO ₄ /l]	1209	3402	3792	3363	-
Gesamthärte	[°dH]	67,7	71,8	52	52,1	-
Calcium	[mg Ca/l]	256	273	227	184	-
Magnesium	[mg Mg/l]	269	224	228	172	-
Carbonathärte	[°dH]	229,1	3,9	0	24,5	-

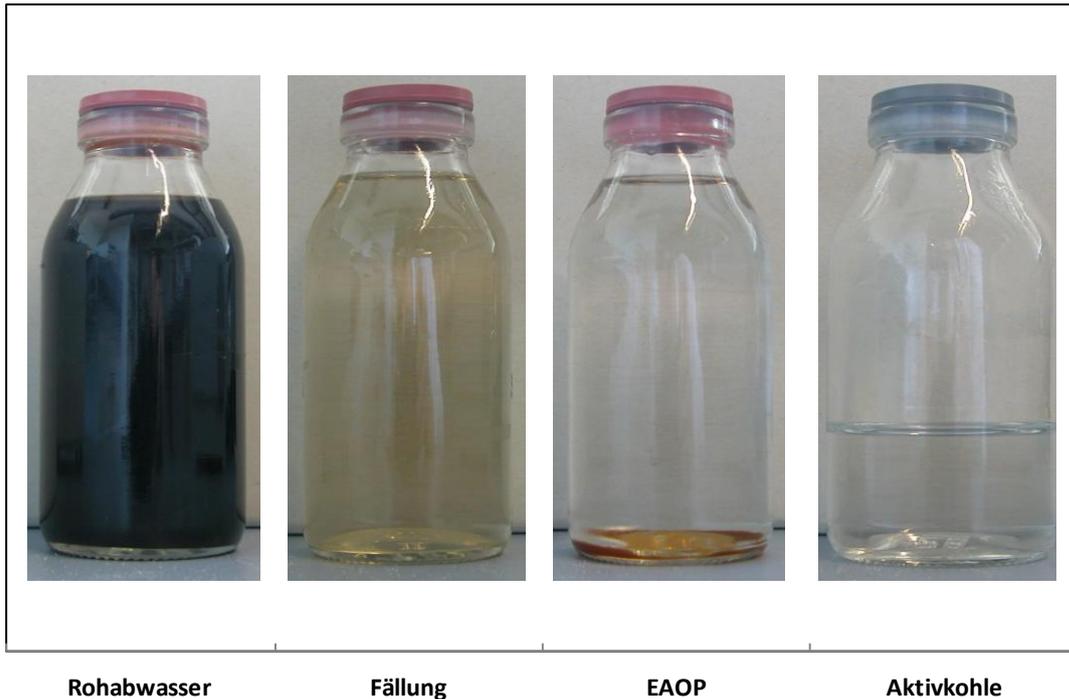


Abbildung 7-40: Vergleich Verfahrenskombination: Probenfarbe

In Abbildung 7-41 sind CSB, TOC und pH-Wert der einzelnen Behandlungsschritte dargestellt. Die organischen Inhaltstoffe konnten durch eine Fällung um 90 [%] verringert werden, nach der elektrochemischen Behandlung war eine weitere Abnahme um 90 [%] festzustellen. Der pH-Wert des Rohabwassers sank durch die Säuredosierung bei der Fällung auf einen Wert von etwa 3,65 ab. Nach der Elektrolyse wies das Abwasser wieder einen neutralen pH-Wert auf.

Die Änderungen und den Einfluss der Chloridionen zeigt Abbildung 7-42. Durch die Zugabe des Eisensalzes bei der Fällung war ein deutlicher Anstieg der Chloridkonzentration zu beobachten. Während der elektrochemischen Behandlung wurde ein Teil des Chlorides zu freiem Chlor und anderen höherwertigen Chloridverbindungen oxidiert. Dies verursachte einen Anstieg des AOX-Wertes im Abwasser. Als abschließender Verfahrensschritt wurden an der granulierten Aktivkohle das freie Chlor und die halogenierten organischen Substanzen adsorbiert. Es konnte eine vollständige Entfernung des freien Chlors und eine Reduktion des AOX-Wertes auf unter 1 [mg/l] erreicht werden.

Die geforderte Reinigung des Deponiesickerwassers im Pilotmaßstab konnte erreicht werden. Optimierungspotential zur Umsetzung im Großmaßstab war bei allen Verfahrensschritten vorhanden (Änderung Fällungs-/Flockungsmittel, Variation Stromdichte, detaillierte Untersuchungen zu unterschiedlichen Kohlesorten bei der Aktivkohlereinigung).

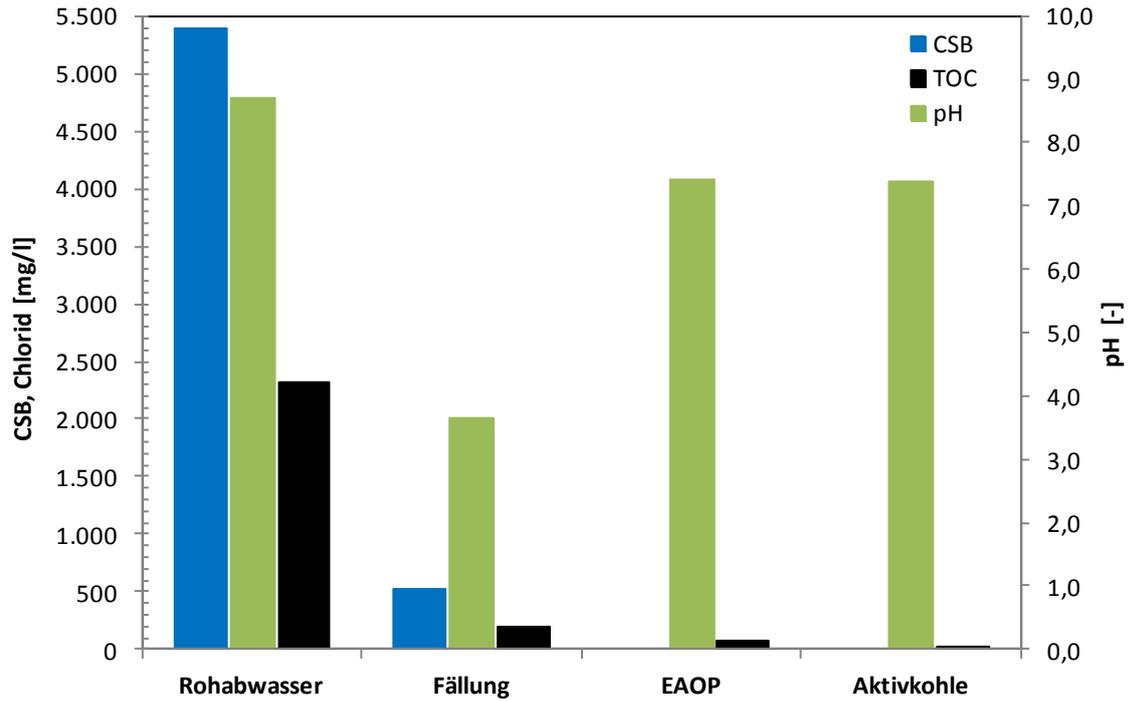


Abbildung 7-41: Vergleich Verfahrenskombination: CSB, Chlorid, pH

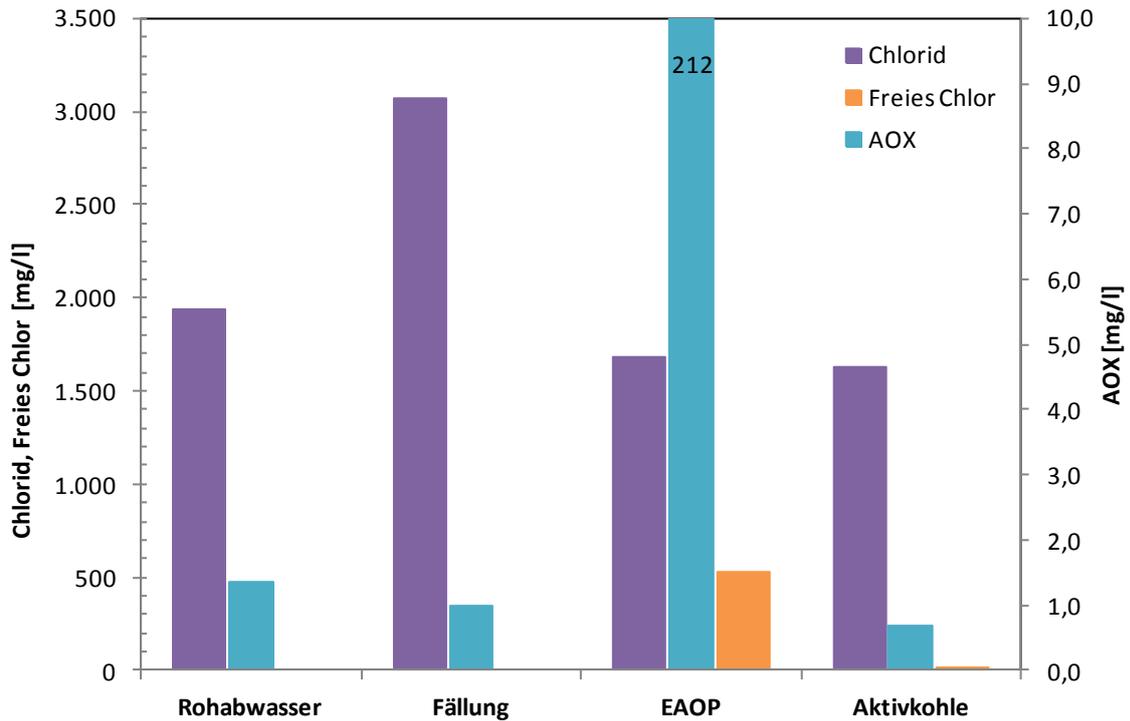


Abbildung 7-42: Vergleich Verfahrenskombination: Chlorid, Freies Chlor, AOX

8 Wirtschaftlichkeit EAOP

Die Kalkulation und Kostenbewertung eines elektrochemischen Oxidationsverfahrens im Großmaßstab hängt von mehreren Einflussfaktoren ab. Zur Auslegung der Anzahl der Elektrolysezellen, Stromdichten, Energieverbräuche, Wartungs- und Reinigungszyklen sind in der Regel Laborversuche notwendig. Anhand dieser Ergebnisse können die Leistungskenngrößen, wie der spezifische Energieverbrauch, der Stromnutzungsgrad oder die Flächen-Zeit-Leistung, berechnet werden (vgl. Kapitel 3.1.3). Nach der Überprüfung der technischen Machbarkeit werden die Kosten einer elektrochemischen Behandlung kalkuliert und mit den Kosten für alternative Behandlungskonzepte verglichen. Die Haupteinflussgrößen auf die Betriebs- und Investitionskosten sind in Tabelle 8-1 aufgelistet und in einem Fließbild in Abbildung 8-1 abgebildet.

Tabelle 8-1: Betriebs- und Investitionskosten

Betriebskosten	Investitionskosten
<ul style="list-style-type: none"> • Stromnutzungsgrad • Stromkosten • Spezifischer Energieverbrauch 	<ul style="list-style-type: none"> • Benötigte Elektrodenfläche • Flächen-Zeit-Leistung • Elektrodenmaterial • Andere Kosten



Abbildung 8-1: Fließbild Gesamtkosten

Diese Faktoren beeinflussen sich gegenseitig, dadurch muss ein elektrochemisches Verfahren immer als Gesamtheit betrachtet werden. Jeder Einflussparameter selbst kann dazu führen, dass das Verfahren unrentabel bewertet wird, falls keine entsprechenden Maßnahmen getroffen werden. Eine einfache Abschätzung der elektrochemischen Gesamtkosten wird von PLETCHER UND WALSH [14] und SCHMIDT [11] beschrieben. Die Gesamtkosten K_{ges} eines Elektrolyseverfahrens können in mehrere Kostenanteile nach Formel 8-1 aufgeschlüsselt werden. Die Kosten für Wartung, Instandhaltung und Kühlung sowie die Entwicklungskosten des elektrochemischen Verfahrens werden in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

$$K_{ges} = K_E + K_I + K_{St}$$

8-1

- Kosten für die elektrische Energie K_E
- Investitionskosten für die Herstellung des Reaktors K_I
- Kosten für den Stofftransport im Reaktor K_{St}

Abhängig von diesen Kostenanteilen kann für einen Elektrolyseprozess eine optimale Stromdichte im Prozess konstruiert werden. Abbildung 8-2 zeigt den Verlauf der Gesamtkosten in Abhängigkeit der Kostenanteile und der Stromdichte. Die optimale Stromdichte und die niedrigsten Gesamtkosten sind von den Investitionskosten des Equipments, vom Preis für die elektrische Energie und von dem elektrischen Gesamtwiderstand der Elektrolyse abhängig.

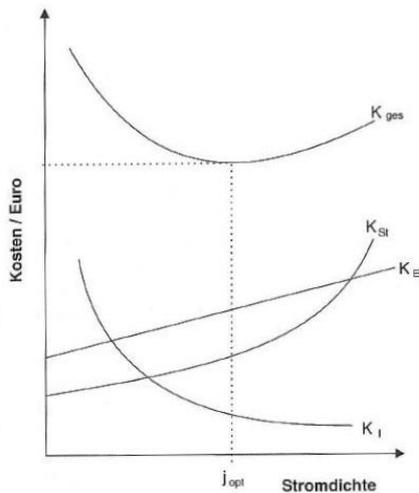


Abbildung 8-2: Kostenanteile bei der Elektrolyse [11]

JARA UND FINO [124] beschreiben anhand dieser Überlegungen eine Kostenoptimierung anhand der Elektrodenkosten, Energiekosten und Elektrodenstabilität. Mit einer Berechnung nach semi-empirischen Formeln wurde eine optimale Stromdichte für die elektrochemische Behandlung von Abwasser bestimmt.

Die Betriebsparameter und die Zellkonstruktion beeinflussen den Gesamtwiderstand in einem elektrochemischen Reaktor wesentlich. Mit Maßnahmen zur Minimierung der Reaktorspannung können die Energiekosten, welche einen Großteil der Gesamtkosten ausmachen, deutlich reduziert werden. Zudem kann durch eine geeignete Materialauswahl der Elektroden, des Zellgehäuses, Behälter und Pumpen unter Berücksichtigung der Beständigkeit eine Kostenreduktion erzielt werden. Die Stromkosten müssen länderspezifisch bewertet werden und variieren stark von Tarif, Tageszeit und Produktionsweise. Die optimalen Betriebsparameter zur Minimierung der Betriebs- und Investitionskosten müssen an die jeweilige Problemstellung, Wassermatrix und die Behandlungsziele individuell angepasst werden. Hierfür sind in der Regel Versuche zur Bewertung des Oxidationsverhaltens und des Energieverbrauches unumgänglich.

Ein weiterer Ansatz zur Reduzierung der Betriebs- und Investitionskosten ist die Kombination einer elektrochemischen Oxidation und die Energieerzeugung durch Photovoltaik. Bei diesem Verfahren wird ein Gleichrichter zur Umwandlung von Wechsel- in Gleichstrom hinfällig, da der Strom aus Photovoltaikzellen als Gleichstrom generiert wird. Zusätzlich fällt kein Wandlungsverlust im System an. Neben dem Vorteil einer nachhaltigen Energieerzeugung, können mit diesem System die anfallenden Stromkosten deutlich reduziert werden. Als nachteilig ist derzeit die Einschränkung auf Länder und Gebiete mit hoher Sonneneinstrahlung und vielen Sonnentagen pro Jahr zu sehen. Aufgrund der hohen Investitionskosten ist jedenfalls ein Betrieb mit möglichst geringen Stillstandzeiten anzustreben, welcher nur bei viel Sonneneinstrahlung oder Batteriebetrieb erreicht werden kann. Dadurch ist die Realisierung eines solchen Systems auf bestimmte Regionen begrenzt. Ein optionaler Batteriebetrieb zur Überbrückung von Tagen mit niedriger Sonneneinstrahlung ist aus wirtschaftlicher und ökonomischer Sicht nur begrenzt sinnvoll [61,125,126]

8.1 Betriebskosten

Die Minimierung des Energieverbrauches hat für den Scale-up eines elektrochemischen Verfahrens in den industriellen Maßstab eine hohe Priorität. Besonders bei der Reinigung von Abwässern müssen die Energiekosten konkurrenzfähig sein, da viele unterschiedliche Technologien am Markt verfügbar sind und miteinander konkurrieren. Anhand der Versuche im Pilotmaßstab wurden die direkten Einflussgrößen auf den Energieverbrauch untersucht und die spezifischen Kosten berechnet.

Untersuchungen zur Bewertung des Energieverbrauches in den elektrochemischen Abwasserreinigung wurden in der Publikation von CANIZARES ET AL [127] durchgeführt. Vergleiche zwischen EAOP, Ozonierung und Fenton-Oxidation zur Behandlung verschiedener Abwässer im Labormaßstab bescheinigten der elektrochemischen Oxidation wettbewerbsfähige Betriebs- und Investitionskosten. Die Ergebnisse von Versuchen im Pilotmaßstab von ANGLADA ET AL [128] zeigten, dass der niedrigste Energieverbrauch bei einer Stromdichte von 300 $[A/m^2]$ erzielt werden konnte.

8.1.1 Einfluss Stromdichte, Zellwiderstand

In Abbildung 8-3 ist der Verlauf von CSB und der berechnete Stromnutzungsgrad bei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei Stromdichten von 500 $[A/m^2]$ und 1000 $[A/m^2]$ die Degradation von organischen Substanzen bis zu einem Ladungseintrag von etwa 15 $[Ah/l]$ linear abnimmt. In diesem Bereich verlief der Abbau stromtransportkontrolliert in der Nähe der theoretischen elektrochemischen Oxidation. Nahezu alle zur Verfügung stehenden Elektronen wurden für die Generierung von Hydroxylradikalen und zur Oxidation der organischen Substanzen verbraucht. Der Stromnutzungsgrad betrug bei diesen Stromdichten in diesem Bereich annähernd 100 [%]. Die Schwankungen zu Beginn der Elektrolyse waren auf die Anfahrverluste des Prozesses zurückzuführen. Nach dem Wechsel in ein stofftransportkontrolliertes Regime ab einem

Ladungseintrag von ungefähr 15 [Ah/l] nahm der Stromnutzungsgrad sukzessive ab. Nach vollständiger Oxidation der organischen Inhaltstoffe betrug dieser Wert 70 [%] bei einem Ladungseintrag von 31,6 [Ah/l] und Stromdichten von 500 [A/m²] sowie 1000 [A/m²]. Bei einer höheren Stromdichte von 1500 [A/m²] war eine deutliche Abweichung der CSB-Änderung zum theoretisch möglichen Verlauf ersichtlich. Maximal konnte ein Stromnutzungsgrad von ungefähr 70 [%] im stromtransportkontrolliertem Bereich erreicht werden. Der übrige Strom, der nicht für die Oxidation verwendet werden konnte, wurde in Nebenreaktionen verbraucht. Es wurde vermutet, dass einerseits die starke Gasblasenbildung in der Elektrolysezelle die Oxidation an der Elektrodenfläche behinderte und andererseits die Verschiebung der Grenzstromdichte eine Verschlechterung des Stromnutzungsgrades verursachte (vgl. Kapitel 7.3.1).

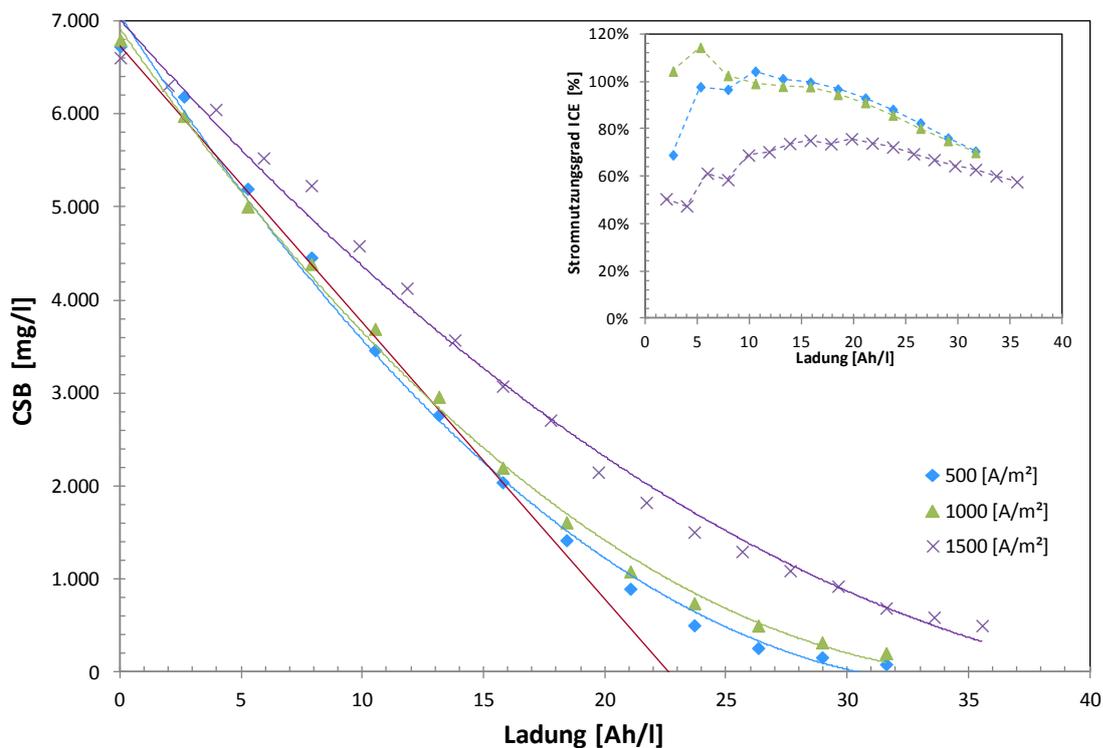


Abbildung 8-3: Stromnutzungsgrad, Versuche: PhenOx_V01/ PhenOx_V02/ PhenOx_V03, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 6700 [mg/l], V = 400 [l], i = 500/1000/1500 [A/m²], A = 1,05 [m²], \dot{V} = 2800 [l/h]; Durchgezogene rote Linie: theoretischer CSB-Verlauf

Abhängig vom Stromnutzungsgrad und der Zellspannung kann ein spezifischer Energieverbrauch in Bezug auf die CSB-Änderung berechnet werden. In Abbildung 8-4 sind die Verläufe des spezifischen Energieverbrauches und die Zellspannungen dargestellt. Die Werte des Versuches bei einer Stromdichte von 1500 [A/m²] sind nicht abgebildet, da die Wassermatrix durch zusätzliches Na₂SO₄ verändert wurde und somit die Änderung der Zellspannung nicht mit den Daten der anderen Versuche vergleichbar war (vgl. Kapitel 7.3.1). Als Kathode wurde bei diesen Versuchen eine auf Kohlenstoff basierende CFC-Elektrode verwendet. Die Untersuchungen zum Einfluss des Kathodenmaterials auf die Zellspannung zeigten, dass mit einer Edelmetallkathode die Spannung um durchschnittlich

zwei Volt reduziert werden konnte (vgl. Kapitel 7.2.3). Dieser Widerstandsanteil des Kathodenmaterials wurde rechnerisch für die Berechnung des minimalen spezifischen Energieverbrauches bestimmt. Dadurch konnten Energieverbräuche und Energiekosten bei dem geringsten Zellwiderstand simuliert werden. Durch die Halbierung der Stromdichte von $1000 \text{ [A/m}^2\text{]}$ auf $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ wurde der spezifische Energieverbrauch, um 27 [%] reduziert. Der Einsatz von Edelmetallkathoden brachte eine weitere Reduzierung von etwa 28 [%], bei nahezu identem Stromnutzungsgrad. Am Ende der Elektrolyse bei einem exponentiellen CSB-Verlauf ist ein Anstieg des spezifischen Energieverbrauches zu beobachten. Den niedrigsten Energieverbrauch von $26,8 \text{ [kWh/kg}_{\text{CSB}}\text{]}$ zur vollständigen Oxidation der organischen Substanzen wurde bei einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ und Edelmetallkathoden erzielt.

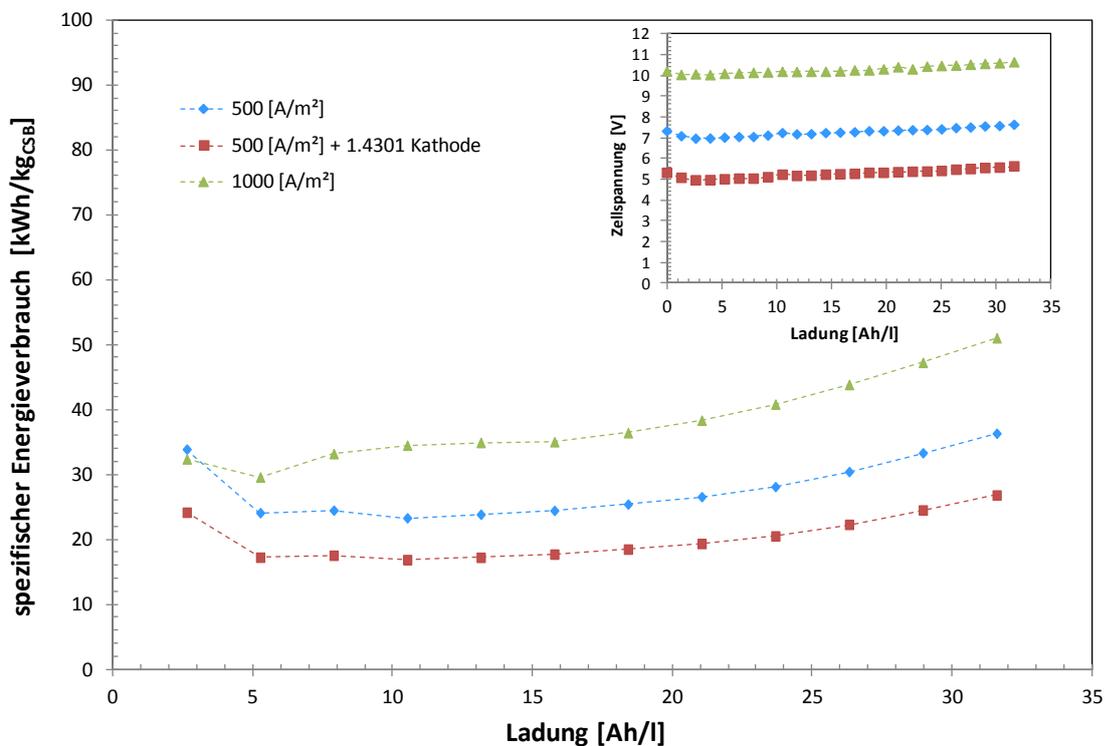


Abbildung 8-4: Spezifischer Energieverbrauch, Versuche: PhenOx_V01/ PhenOx_V02/ PhenOx_V03, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $\text{CSB}_0 = 6700 \text{ [mg/l]}$, $V = 400 \text{ [l]}$, $i = 500/1000/1500 \text{ [A/m}^2\text{]}$, $A = 1,05 \text{ [m}^2\text{]}$, $V = 2800 \text{ [l/h]}$

Die Betriebskosten zur Reinigung von Abwasser werden in der Regel in Kosten pro Kubikmeter entsorgtes Wasser kalkuliert. Der durchschnittliche Preis pro Kilowattstunde für industrielle Verbraucher liegt in Europa bei $0,1 \text{ [€/kWh]}$. Zusätzlich muss bei einem elektrochemischen Verfahren der Energieverlust bei der Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom berücksichtigt werden. Dieser Wandlungsverlust ist bei hoher Spannung geringer als bei niedriger Spannung und wurde für die Berechnung mit 10 [%] berücksichtigt. Bei einer monopolen Zellbauweise werden in der Regel niedrige Zellspannungen benötigt, durch die parallele und serielle Verschaltung mehrerer Zellen kann eine hohe anliegende Gesamtspannung am Gleichrichter erreicht werden. In Abbildung 8-5 sind die Energiekosten

in Abhängigkeit des Ladungseintrages bei unterschiedlichen Stromdichten abgebildet. Aufgrund des Kreislaufprozesses bei konstantem Volumen stiegen die Energiekosten linear an. Umso geringer der notwendige Ladungseintrag pro Liter behandeltes Abwasser sowie die Zellspannung sind, desto niedriger sind die Energiekosten pro Kubikmeter behandeltes Abwasser. Bei vollständiger Degradation (CSB etwa [6700 mg/l], behandeltes Volumen: 400 [l]) betragen die Energiekosten ungefähr 20 [€/m³] bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] und Stahlkathoden.

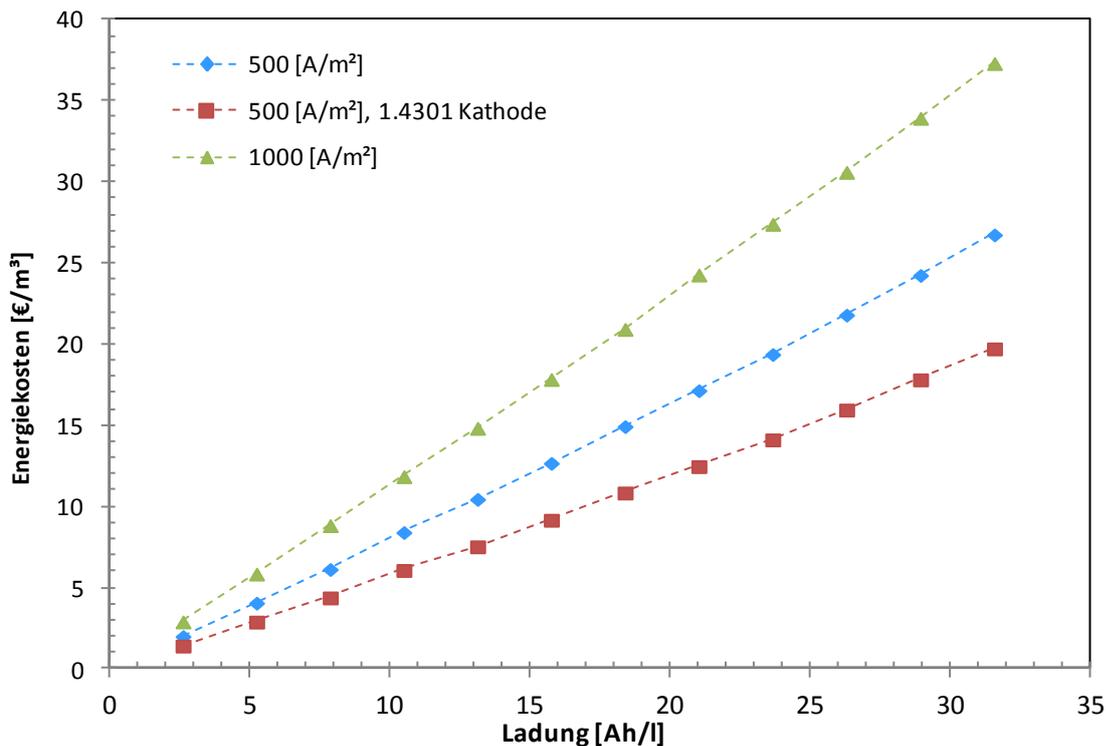


Abbildung 8-5: Energiekosten, Versuche: PhenOx_V01 / PhenOx_V02 / PhenOx_V03, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, CSB₀ = 6700 [mg/l], V = 400 [l], i = 500/1000/1500 [A/m²], A = 1,05 [m²], \dot{V} = 2800 [l/h]

8.1.2 Einfluss CSB-Fracht

Auch bei hohem Stromnutzungsgrad und niedriger Zellspannung kann ein elektrochemisches Verfahren unwirtschaftlich sein, wenn die CSB-Fracht zu hoch ist. In der Regel kann man davon ausgehen, dass das wirtschaftliche Maximum der zu oxidierenden organischen Substanzen im Bereich von 10000 [mg/l], gemessen als CSB, liegt. Bei höheren Konzentrationen und Frachten sind biologische oder physikalische Verfahren einem Advanced Oxidation Process vorzuziehen.

Abbildung 8-6 zeigt die prozentuelle CSB-Änderung und den Stromnutzungsgrad von unbehandeltem und vorbehandeltem Deponiesickerwasser (vgl. Kapitel 7.4). Aufgrund der starken Schaumbildung und der gehinderten Oxidation am Beginn der Elektrolyse des Rohabwassers war in diesem Bereich nur ein geringer Stromnutzungsgrad von 16 [%] zu erreichen. Nach Stabilisierung der Schaumbildung konnten anschließend maximale Werte

von etwa 50 [%] Stromnutzung erzielt werden. Der CSB-Wert des vorbehandelten Abwassers, welches nur etwa 10 [%] der organischen Fracht des Rohabwassers enthielt, konnte bei einem Stromnutzungsgrad von 18 [%] am Ende der Elektrolyse vollständig reduziert werden.

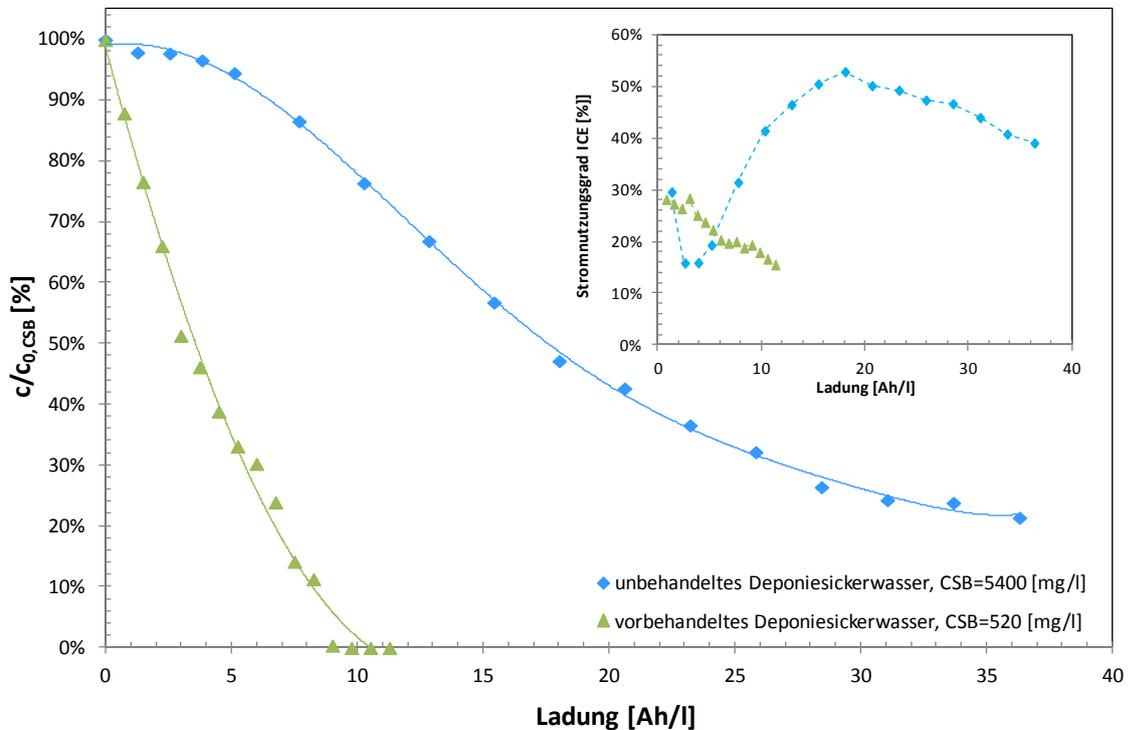


Abbildung 8-6: Stromnutzungsgrad Deponiesickerwasser, Versuch: LFLOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5400$ [mg/l], $V = 410$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]; Versuch: LFLOx_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 520$ [mg/l], $V = 350$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]

Der spezifische Energieverbrauch und die Energiekosten sind in Abbildung 8-7 dargestellt. Trotz des niedrigeren Stromnutzungsgrades und des höheren spezifischen Energieverbrauches, resultierend aus der geringeren CSB-Fracht und einer Oxidation im stoffaustauschkontrollierten Bereich, waren die Energiekosten zur Erreichung des Behandlungszieles mit dem vorbehandelten Deponiesickerwasser deutlich günstiger. Die vollständige Degradation der schwer abbaubaren organischen Substanzen konnte nach einem Ladungseintrag von 10 [Ah/l] bei Energiekosten von 6 [€/m³] realisiert werden.

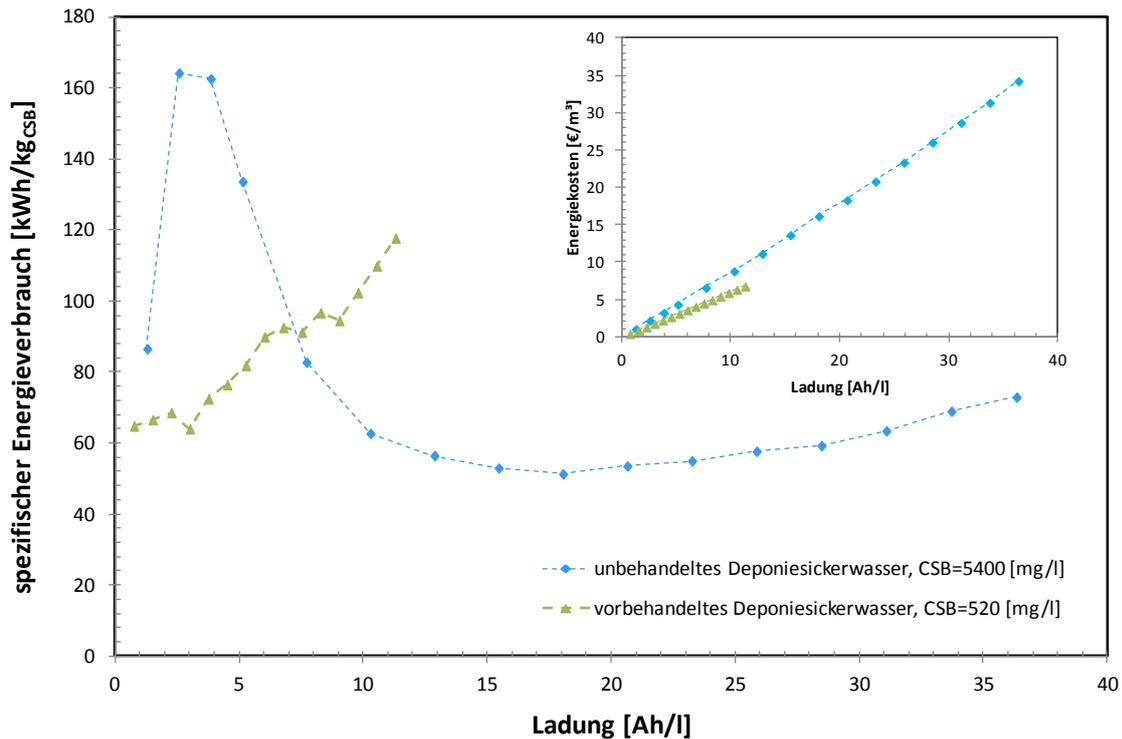


Abbildung 8-7: Spezifischer Energieverbrauch Deponiesickerwasser, Versuch: LFLOx_V01, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 5400$ [mg/l], $V = 410$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]; Versuch: LFLOx_V02, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: 1.4301, $CSB_0 = 520$ [mg/l], $V = 350$ [l], $i = 500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]

8.1.3 Ladungseintrag bei der elektrochemischen Behandlung von Realabwasser

In Tabelle 8-2 sind der benötigte Ladungseintrag zur Erreichung des Behandlungszieles von unterschiedlichen Realabwässern im Labor- und Pilotmaßstab aufgelistet. Trotz verschiedenster Wassermatrix und Behandlungsziele zeigt der Vergleich, dass im Allgemeinen ein maximaler Ladungseintrag von 40 [Ah/l] bei entsprechender Leitfähigkeit des Abwassers (elektrische Leitfähigkeit etwa 10 [mS/cm] bei einer maximalen Zellspannung von 8 – 10 Volt) aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll ist. Unwirtschaftliche Energieverbräuche lagen dann vor, wenn entweder die organische Fracht zu hoch war oder Hemmungen während des Elektrolyseprozesses auftraten. Zur Reinigung von diesen Abwässern sind andere Technologien oder Verfahrenskombinationen von verschiedenen Abwasserbehandlungen notwendig und sinnvoll.

Die wirtschaftlich optimale Stromdichte muss für die jeweilige Wassermatrix bestimmt werden. Beim Betrieb der Elektrolyse bei hohen Stromdichten wird weniger Elektrodenfläche benötigt. Gleichzeitig erhöht sich jedoch der spezifische Energieverbrauch, da höhere Zellspannungen anliegen. Die Bestimmung der Betriebs- und Zellparameter in Bezug auf Stromdichte, Behandlungszeit und installierte Elektrodenfläche müssen individuell festgelegt werden.

Tabelle 8-2: Vergleich Ladungseintrag bei der Behandlung von Realabwässern

Abwasser	Versuch	Ladungs- eintrag		Anmerkung
Textilindustrie, Ziel: Entfärbung	Dyeox01_AS_V01 (vgl. Kapitel 6.5.3)	10	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 1000$ [A/m ²], Ziel erreicht
Papierindustrie, Zielsubstanz: Bisphenol S/Bisphenol A	KoeLab_V02 (vgl. Kapitel 6.5.5)	15	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel erreicht
Pharmaindustrie, Zielsubstanz: 1,4-Dioxan	Grünlab1_V21 (vgl. Kapitel 6.5.1)	21	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel erreicht
Chemische Industrie, Ziel: CSB-Reduktion	Sol_V04 (vgl. Kapitel 6.5.4)	30	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 1000$ [A/m ²], Ziel erreicht
Chemische Industrie, Zielsubstanz: AOX	WA-AOX01_V02 (vgl. Kapitel 6.5.6)	80	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 1000$ [A/m ²], Ziel erreicht, Ladungseintrag zu hoch
Deponiesickerwasser Ziel: CSB-Reduktion	AWV_HB_V04 (vgl. Kapitel 6.5.7)	90	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel nicht erreicht, Ladungseintrag zu hoch
Produktionsprozess, Zielsubstanz: Phenol	Tyr_V01 (vgl. Kapitel 6.5.2)	110	[Ah/l]	Labormaßstab, $i = 1000$ [A/m ²], Ziel erreicht, Ladungseintrag zu hoch
Vorbehandeltes Deponiesickerwasser Ziel: CSB-Reduktion	LFLOx_V02 (vgl. Kapitel 7.4.3)	10	[Ah/l]	Pilotmaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel erreicht
Produktionsprozess Zielsubstanz: Phenol	PhenOx_V01 (vgl. Kapitel 7.3.3)	21	[Ah/l]	Pilotmaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel erreicht
Unbehandeltes Deponiesickerwasser Ziel: CSB-Reduktion	LFLOx_V01 (vgl. Kapitel 7.4.1)	37	[Ah/l]	Pilotmaßstab, $i = 500$ [A/m ²], Ziel nicht erreicht

8.2 Investitionskosten

Die Investitionskosten einer elektrochemischen Anlage setzen sich aus den in Abbildung 8-9 gelisteten Kostenstellen zusammen. Das Hauptequipment besteht aus Elektrolysezellen, Elektroden, Gleichrichter, Behältern und Pumpen.

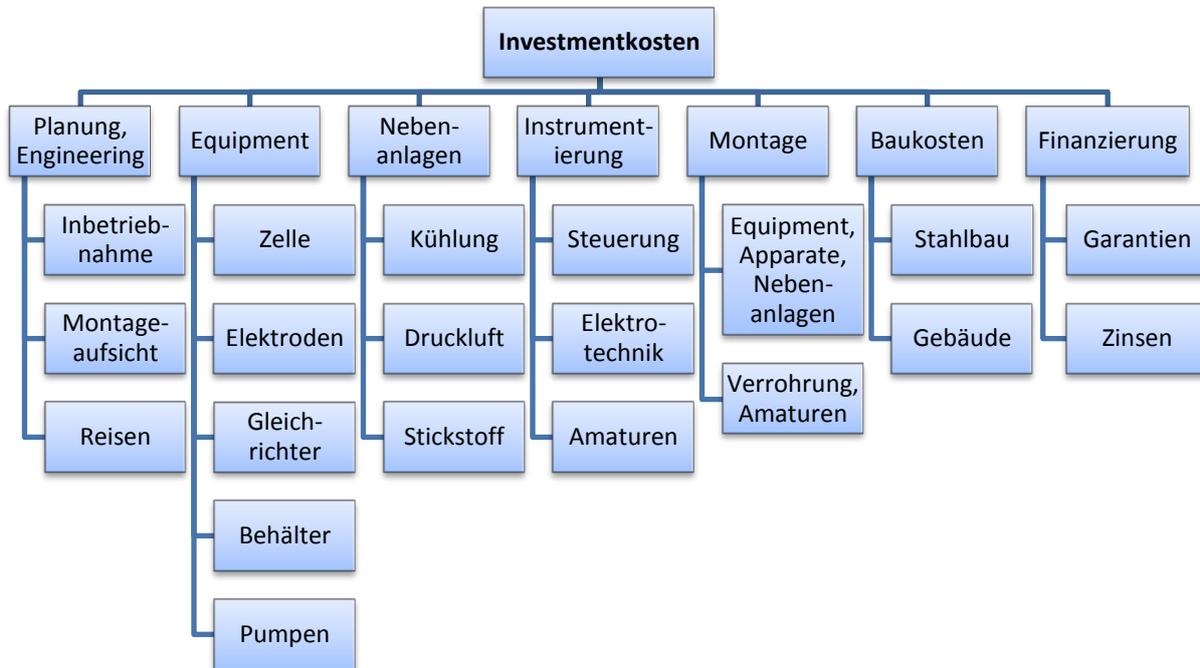


Abbildung 8-8: Kostenhierarchie Investitionskosten

Die Preise für das Hauptequipment in Abhängigkeit von der Elektrodenfläche sind in Abbildung 8-9 dargestellt. Diese Kostenschätzung basiert auf Preisen von Elektrolysezellen, ausgestattet mit Standardelektrodenmaterialien, aus dem Jahr 2006. Für bor-dotierte Diamantelektroden müssen deutliche höhere Preise angenommen werden. Abhängig vom Substratmaterial (Niob), Weltmarktpreis und Beschichtungsdicke müssen Kosten von 12000 – 15000 € pro Quadratmeter diamantbeschichtete Elektrode berücksichtigt werden. In Tabelle 8-3 sind die Kostenanteile von BDD-Elektroden an der Elektrolysezelle, dem Hauptequipment und der gesamten Investitionskosten basierend auf einer internen Kostenschätzung aufgelistet. Die kalkulierten Kosten gelten für eine Anlagengröße im Bereich von 2 bis 6 [m²] Elektrodenfläche. Der Kostenanteil der BDD-Elektroden beträgt in Bezug auf das Hauptequipment 64 [%] und in Bezug auf die gesamten Investitionskosten 28 [%]. Abhängig von der Größe der Anlage sind für eine BDD-Elektrolyseanlage, um 25 – 40 [%] höhere Kosten zu veranschlagen, als für eine Elektrolyse mit Standardmaterialien.

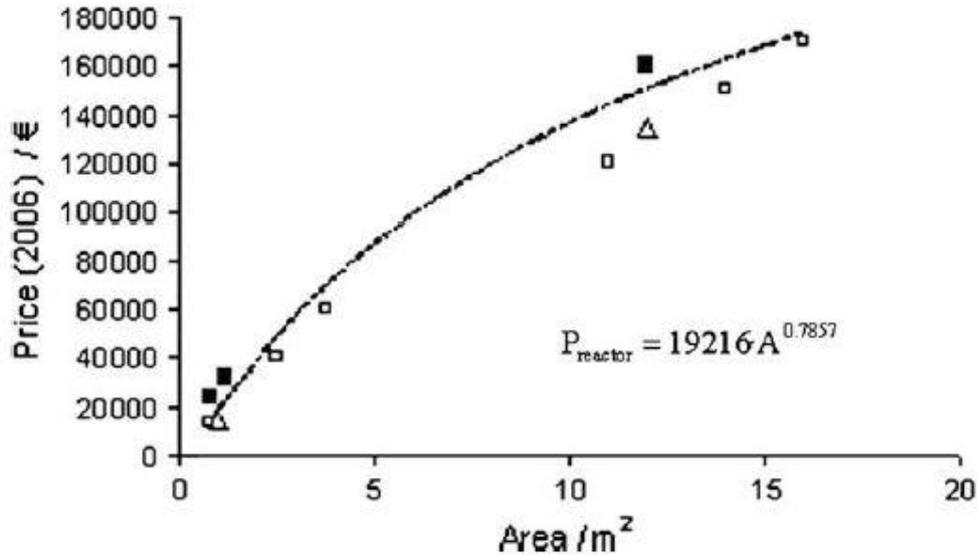


Abbildung 8-9: Preise für das Hauptequipment eines elektrochemischen Prozesses [127]

Tabelle 8-3: Kostenanteil BDD-Elektroden

	BDD-Elektroden	Elektrolysezelle	Hauptequipment	Investitionskosten gesamt
Kosten [€/m ²]	13700	15000	21500	48400
Kostenanteil [%]	100	91	64	28

Aufgrund der hohen Kosten der BDD-Elektroden nehmen die Investitionskosten der Gesamtanlage bei steigender Elektrodenfläche verhältnismäßig stark zu. Derzeit wird an alternativen Beschichtungstechnologien und Substratmaterialien gearbeitet, um die Kosten von Diamantelektroden zu reduzieren (vgl. Kapitel 6.1.5). Solange die Preise auf diesem hohen Niveau sind, kann nur durch Optimierung der Betriebsparameter der Flächenbedarf und somit die Investitionskosten reduziert werden.

Die Berechnung der benötigten Elektrodenfläche erfolgte in den Versuchen über die Kalkulation der Flächen-Zeit-Leistung. Abbildung 8-10 zeigt die Verläufe in Abhängigkeit des Ladungseintrages bei unterschiedlichen Stromdichten. Bei gleichem Stromnutzungsgrad war bei einer Erhöhung der Stromdichte von 500 [A/m²] auf 1000 [A/m²] eine Verdopplung der Flächen-Zeit-Leistung zu beobachten. Bei einer höheren Stromdichte von 1500 [A/m²] und gehemmten Oxidationsbedingungen (vgl. Kapitel 7.3.1) konnte die Flächen-Zeit-Leistung in geringerem Ausmaß gesteigert werden. Zudem nahm bei allen Stromdichten die Flächen-Zeit-Leistung wegen des abnehmenden Stromnutzungsgrades im stofftransportkontrolliertem Bereich des Elektrolyseverlaufes ab. Bei einer Stromdichte von 500 [A/m²] konnte eine Flächen-Zeit-Leistung von 0,11 [kg/h/m²] und eine vollständige Reduktion des CSB-Wertes erzielt werden.

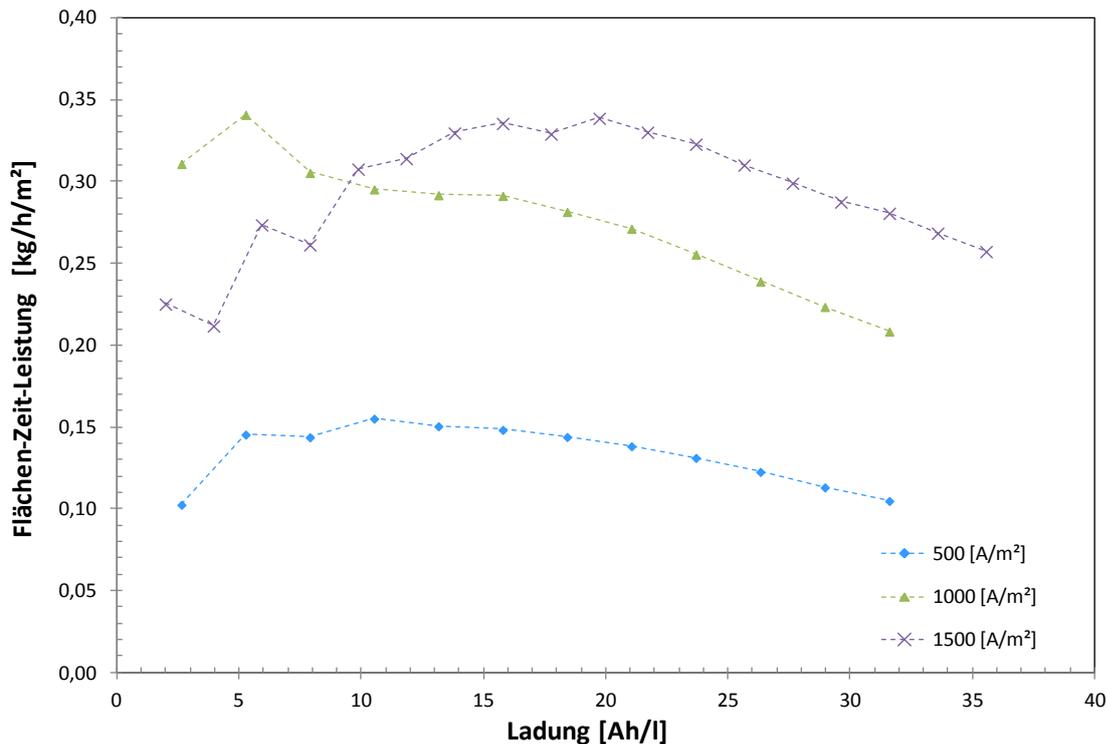


Abbildung 8-10: Flächen-Zeit-Leistung, Versuche: PhenOx_V01/ PhenOx_V02/ PhenOx_V03, Versuchsaufbau: Pilotanlage, Zelle: Kopfkontaktierung, Substanz: Realabwasser, Anode: BDD - Platte, Kathode: CFC, $CSB_0 = 6700$ [mg/l], $V = 400$ [l], $i = 500/1000/1500$ [A/m²], $A = 1,05$ [m²], $\dot{V} = 2800$ [l/h]

8.3 Kostenoptimierung

Sofern ein Abwasser die entsprechenden Eigenschaften, wie hohe elektrische Leitfähigkeit und eine CSB-Frachten für einen Betrieb im stromtransportkontrollierten Bereich aufweist, sind Stromdichten im Bereich von 1000 [A/m²] zu empfehlen. In Abbildung 8-11 sind die geschätzten Absolutwerte der Flächen-Zeit-Leistung und des spezifischen Energiebedarfs bei ansteigender Stromdichte abgebildet. Die Abschätzung basierte auf einer elektrochemischen Oxidation im stromtransportgetriebenen Bereich bei 100 [%] Stromnutzungsgrad. Der CSB-Wert im Elektrolyten war mit über 2000 [mg/l] (abhängig von der Grenzstromdichte) angesetzt und mögliche Nebenreaktionen wurden nicht berücksichtigt.

Als weitere Elektrolyseparameter wurden als Anode die BDD-Elektrode und als Kathode die Edelstahlelektrode sowie eine elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten von 10 [mS/cm] angenommen. Abbildung 8-12 zeigt die prozentuale Veränderung der Flächen-Zeit-Leistung und des spezifischen Energieverbrauches normiert auf die geschätzten Werte bei einer Stromdichte von 500 [A/m²]. Bei gleicher Behandlungszeit konnte bei einer Stromdichte von 1000 [A/m²] die Flächen-Zeit-Leistung verdoppelt und somit die notwendige Elektrodenfläche um die Hälfte reduziert werden. Gleichzeitig war mit einem Anstieg des spezifischen Energieverbrauches um etwa 16 [%] aufgrund des höheren Zellwiderstandes zu rechnen. Mit einer Erhöhung der Stromdichte ist ein großes Einsparungspotential in Bezug auf die Investitionskosten möglich, dennoch müssen die höheren Betriebskosten über die

Abschreibungsdauer der Anlage beachtet werden. Erst dann kann ein Kostenoptimum aus Betriebs- und Investitionskosten korrekt kalkuliert werden.

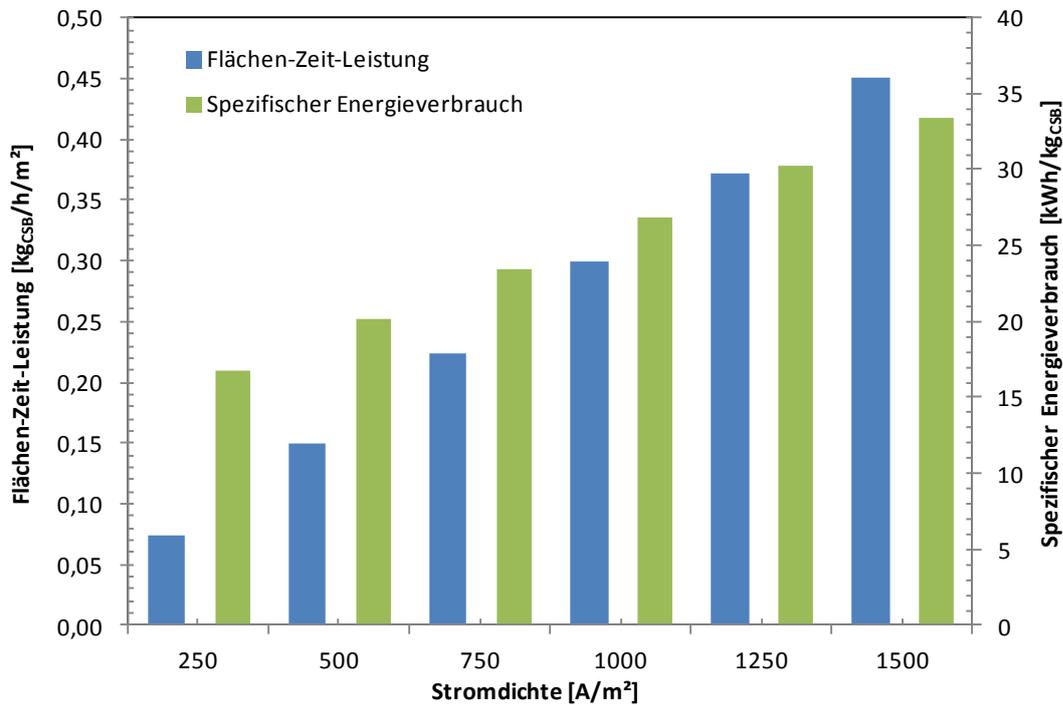


Abbildung 8-11: Vergleich der Leistungsparameter in Abhängigkeit der Stromdichte, Versuch U-I_V02, Annahmen: Anode: BDD-Platte, Kathode: 1.,4301, elektrische Leitfähigkeit Elektrolyt = 10 [mS/cm], Stromtransportkontrollierter Bereich: 100 [%] Stromnutzungsgrad

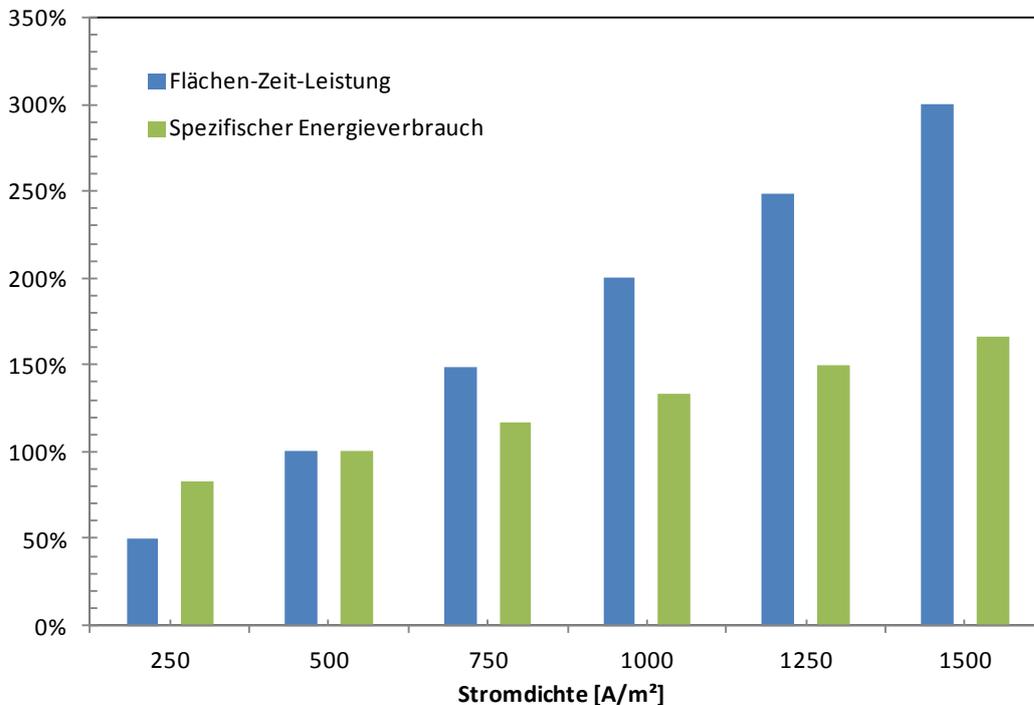
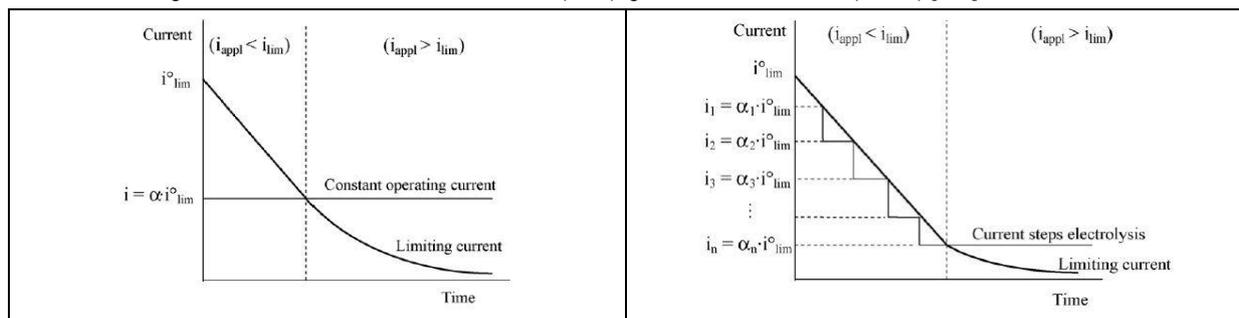


Abbildung 8-12: Prozentuelle Veränderung der Leistungsparameter in Abhängigkeit der Stromdichte, Basis Versuch U-I_V02, Annahmen: Anode: BDD-Platte, Kathode: 1.4301, elektrische Leitfähigkeit Elektrolyt = 10 [mS/cm], Stromtransportkontrollierter Bereich: 100 [%] Stromnutzungsgrad

Eine weitere Möglichkeit einen Elektrolyseprozess bei hoher Stromdichte und hohem Stromnutzungsgrad zu betreiben ist die dynamische Anpassung der Stromdichte an den CSB-Wert. PANIZZA ET AL [129] erarbeitete ein theoretisches Modell, um eine elektrochemische Behandlung von Abwasser mit BDD-Elektroden bei optimalen Betriebsbedingungen zu erreichen. Dazu wurde der Prozess bei mehreren Stromdichten betrieben und beim Erreichen der limitierenden Stromdichte entsprechend angepasst, um die Elektrolyse möglichst lange im stromtransportgetriebenen Bereich zu betreiben (vgl. Tabelle 8-4).

Tabelle 8-4: Degradationsverlauf konstante Stromdichte (links), graduierte Stromdichte (rechts) [129]



Ein Elektrolyseprozess mit möglichst effizienter Ausnutzung der eingebrachten Energie ist anzustreben. Dies wird im Labormaßstab häufig durch den Betrieb bei niedrigem Stromdichten erreicht. Im Pilotmaßstab kann es aufgrund der hohen Investitionskosten aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll sein, den Elektrolyseprozess bei hohen Stromdichten und geringfügig niedrigeren Stromnutzungsgrad zu betreiben. In der Regel liegen in der Abwasserbehandlung große Mengen an Abwasser mit hohen Schadstofffrachten vor. Um eine elektrochemische Behandlung von Abwasser im industriellen Maßstab zur Behandlung von großen Volumina zu realisieren, ist einerseits eine Kostenreduktion der BDD-Elektroden notwendig und andererseits sind Stromdichten im Bereich von 500 – 1500 [A/m²] zielführend. Das Kostenoptimum aus Betriebs- und Investitionskosten muss für jeden Anwendungsfall individuell kalkuliert werden, da unterschiedliche Einflussfaktoren wie die Entsorgungskosten, die Abwasserzusammensetzung, die Behandlungsziele, die Verfügbarkeit, vorhandenes Equipment und der Strompreis die Wirtschaftlichkeit der elektrochemischen Abwasserbehandlung wesentlich beeinflussen.

9 Zusammenfassung

Thema dieser Arbeit war die Technologieentwicklung für die elektrochemische Oxidation von Schadstoffen in Abwässern. Die Forschungstätigkeiten hatten das Ziel, diese Technologie soweit zu entwickeln, dass eine großtechnische Umsetzung realisiert und ein wirtschaftlicher Betrieb garantiert werden konnte. Aufbauend auf den Ergebnissen im Labormaßstab und basierend auf Vergleichsdaten mit anderen Advanced Oxidation Processes wurde ein Scale-up des elektrochemischen Verfahrens in den Pilotmaßstab durchgeführt. Anhand unterschiedlicher Versuchsaufbauten wurden der Einfluss der Wassermatrix, der Zellkonstruktion und der Betriebsparameter mit synthetischen Abwässern sowie Realabwässern untersucht. Zudem wurde eine Kostenbewertung der Betriebs- und Investitionskosten erstellt. Anhand dieser Daten und Ergebnisse können in Zukunft konkrete Anwendungsfälle und Behandlungskonzepte für die elektrochemische Abwasserreinigung erarbeitet werden.

Als Referenzsystem für den elektrochemischen Abbau von organischen Substanzen wurde in den Versuchen eine Glukoselösung verwendet. Anhand einer Simulationsrechnung zum Abbau von organischen Substanzen an BDD-Elektroden, gemessen als CSB, wurden die limitierenden Faktoren in Bezug auf Strom- und Stofftransport beschrieben. Der Vergleich mit den gemessenen Degradationsverläufen im Referenzsystem zeigte eine gute Übereinstimmung mit der Simulation. Basierend auf diesen Berechnungen konnte die maximale Grenzstromdichte in Abhängigkeit der Stromdichte, der Konzentration der gelösten organischen Substanzen und des Stoffaustauschkoeffizienten unter idealisierten Elektrolysebedingungen bestimmt werden. Zusätzlich konnte die gemessene Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten während der Elektrolyse als Indikator für den Oxidationsfortschritt identifiziert werden.

Anhand der Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen einer direkten und indirekten Oxidation an unterschiedlichen Anodenmaterialien, erwies sich die bor-dotierte Diamantelektrode (BDD-Elektrode) als die geeignetste Elektrode für die oxidierende elektrochemische Abwasserbehandlung. Dieses Elektrodenmaterial zeichnete sich durch die hohe Sauerstoffüberspannung, die inerte Oberfläche und das hohe Oxidationspotential aus. Basierend auf diesen Eigenschaften konnten starke Oxidationsmittel an der Elektrodenoberfläche erzeugt werden, wobei die Oxidationswirkung hauptsächlich auf in situ generierte Hydroxylradikale zurückzuführen war. Der Schadstoffabbau an bor-dotierten Diamantelektroden wurde mit den Degradationsverläufen an Bleidioxid, Platin und Iridiumoxid beschichteten Elektroden verglichen. Hohe Stromnutzungsgrade von annähernd 100 [%] konnten nur mit BDD-Elektroden erreicht werden.

In mehreren Versuchen wurde der Einfluss unterschiedlicher Diamantbeschichtungen und Bauformen von BDD-Elektroden auf den Oxidationsverlauf untersucht. Die Laborelektrolysezellen wurden entsprechend adaptiert, sodass dreidimensionale Gitterelektroden, BDD-Filmelektroden und BDD-Partikelelektroden installiert werden

konnten. Als Diamantbeschichtungsmethoden bei BDD-Filmelektroden kamen die Gasphasenabscheidung (HFCVD) und die Abscheidung in einem Plasmafeld (PACVD) zum Einsatz. Der kleinste gemeinsame Nenner in Bezug auf aktive Elektrodenfläche, Strömungsverhalten, Robustheit, Verfügbarkeit und Herstellungskosten wurde mit der BDD-Filmelektrode beschichtet mit dem HFCVD-Verfahren erzielt.

Um den universellen Einsatzbereich der elektrochemischen Abwasserreinigung mit bor-dotierten Diamantelektroden validieren zu können, wurden die Modellsubstanzen Glukose, Phenol, 1,4-Dioxan und Huminsäure mit diesem AOP-Verfahren behandelt. Eine vollständige Degradation war bei allen Substanzen möglich - mit Ausnahme der Huminsäure. Mehrere Experimente bei verschiedenen Elektrolytzusammensetzungen bestätigten, dass Kolloide, zu denen auch Huminstoffe zählen, nur bedingt elektrochemisch abgebaut werden können. Aufgrund ihrer Größe und komplexen Struktur wurde vermutet, dass ein gehemmter Stofftransport im Bereich der dünnen Reaktionszone an der Elektrodenoberfläche eine Verringerung der Oxidation bewirkte.

In Realabwässern ist in der Regel eine Vielzahl von organischen und anorganischen Inhaltsstoffen gelöst. Der Einfluss auf die Oxidation sowie die Wechselwirkung dieser Substanzen untereinander wurden anhand der häufigen Wasserinhaltsstoffe Chlorid, Carbonat und Ammonium untersucht. Die Ergebnisse der Versuche zeigten, dass keine dieser Substanzen eine signifikante Verschlechterung des Degradationsverlaufes verursachte. Problematischer waren die Auswirkungen von Nebenreaktionen während der Elektrolyse zu sehen. In Anwesenheit von Chloriden konnte eine Bildung von halogenierten organischen Substanzen nicht ausgeschlossen werden. Diese Stoffe mussten entweder durch eine entsprechende Betriebsweise vermieden oder durch einen zusätzlichen Behandlungsschritt aus dem Wasser entfernt werden. Harte Abwässer, gekennzeichnet durch eine hohe Calcium- und Magnesiumfracht, verursachten während der Elektrolyse eine Verkalkung der Elektroden. Dies führte zu einem Anstieg der Zellspannung bis hin zu einer Verblockung der Elektrolysezelle. Die Kalkablagerungen wurden mit sauren Spüllösungen in regelmäßigen Abständen entfernt. Bei Vorliegen von Tensiden im Abwasser war eine starke Schaumbildung in den Zellen und Behältern möglich. In den Versuchen konnte die Schaumproduktion durch Zugabe von einer Antischaumemulsion eingedämmt werden.

Um das Verhalten von Realabwässern bei der Behandlung mit elektrochemischen Verfahren im Vergleich zu den synthetisch hergestellten Lösungen bewerten zu können, wurden Abwässer aus der chemischen, papiererzeugenden und pharmazeutischen Industrie sowie Sickerwasser von einer Restmülldeponie an BDD-Elektroden elektrolysiert. Die Abwässer wiesen eine komplexe Wassermatrix aus organischen und anorganischen Substanzen auf. Ein Abbau der geforderten Zielsubstanzen war bei allen Abwässern möglich. Die für die Reinigung aufgewendete Energie war jedoch, aufgrund von Nebenreaktionen und Hemmungen während der Elektrolyse, bei einzelnen Abwässern als nicht wirtschaftlich zu

bewerten. Der universelle Einsatzbereich der elektrochemischen Oxidation an BDD-Elektroden konnte mit unterschiedlichen Realabwässern validiert werden.

Zur Bewertung der elektrochemischen Abwasserreinigung mit anderen AOP-Verfahren wurden Testabwässer auch mit UV-Licht bestrahlt und mit Ozon behandelt. Bei speziellen Substanzen, wie 1,4-Dioxan oder Phenol konnte die Abbauleistung der Elektrolyse übertroffen werden. Aufgrund der nicht-selektiven Oxidation durch Hydroxylradikale war in der Regel beim Einsatz eines elektrochemischen Verfahrens keine selektive Schadstoffentfernung möglich. Bei hohen Schadstofffrachten musste daher eine große Energiemenge aufgewendet werden, um eine bestimmte Substanz gezielt abzubauen zu können. Andere AOP-Verfahren, basierend auf Oxidationswirkung von UV-Bestrahlung und Ozon, konnten hingegen Einzelsubstanzen selektiv abbauen, wodurch eine effizientere Betriebsweise als bei der elektrochemischen Behandlung möglich war. Die Auswahl des effektivsten und geeignetsten Oxidationsverfahrens muss jedoch immer individuell für die jeweilige Problemstellung getroffen werden. Generelle Aussagen zum Einsatz verschiedener AOP-Behandlungskonzepte sind nur bedingt möglich.

Neben der Oxidation von organischen Substanzen an der Anode können auch Reduktionsreaktionen in der elektrochemischen Abwasserreinigung genutzt werden. Bei der unvollständigen Reduktion von gelöstem Sauerstoff kann an der Kathode Wasserstoffperoxid insitu generiert werden. Dieses Oxidationsmittel wird häufig in Kombination mit photochemischen oder katalytischen AOP-Verfahren eingesetzt. In mehreren Versuchsreihen wurde die Generierung von Wasserstoffperoxid an dreidimensionalen Kohlenstoffschäumen untersucht. Unterschiedliche Versuchsaufbauten mit verschiedenen Begasungsmöglichkeiten und mehrere Variationen der Elektrodengeometrie kamen zum Einsatz. Als limitierender Faktor auf die Generierung von Wasserstoffperoxid wurde die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten bestimmt. Die Ergebnisse der Variation der Elektrodengeometrie zeigten, dass Stromverteilung und Strömungsverhalten in porösen dreidimensionalen Elektroden wesentlich auf den Reaktionsmechanismus Einfluss nahmen. Aufgrund der komplexen Zellkonstruktion und der geringen Produktionsmenge an Wasserstoffperoxid wurde dieses Verfahren nicht weiterverfolgt.

Der Aufbau und die Konstruktion einer elektrochemischen Zelle sind bei der Realisierung eines elektrochemischen Prozesses von großer Bedeutung. Als eines der Hauptkriterien in der elektrochemischen Verfahrenstechnik muss die Minimierung der Zellspannung zu sehen sein. In verschiedenen Versuchen wurden die Einflüsse der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, der Breite des Elektrodenspaltes, der Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials sowie von Turbulenzpromotoren auf die Oxidation und die Zellspannung untersucht. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Elektrolysezelle, bestehend aus einer BDD-Anode und einer Edelstahlkathode bei einem Elektrodenspalt von 2 [mm] ohne Turbulenzpromotor, erzielt werden.

Basierend auf den Versuchsergebnissen zur Oxidation von organischen Substanzen und zur Zellkonstruktion wurde ein Scale-up der Elektrolysezellen in den Pilotmaßstab durchgeführt. Nach der Durchführung einer systematischen Lösungsfindung in Bezug auf die Hauptfunktionen der Bauteile, Elektrodengeometrie und Materialbeständigkeit, wurden zwei Zellenprototypen mit unterschiedlicher Stromkontaktierung entworfen und gefertigt. Eine Variante wurde mit einer Stromkontaktierung an den Seitenflächen der Elektroden konstruiert, die andere Variante besaß eine Laschenkontaktierung am Kopf der Elektroden. Nach ausführlichem Testbetrieb im Pilotmaßstab wurde die seitliche Kontaktierung verworfen. Aufgrund von hohen Temperaturspitzen an den Seitenflächen kam es zu Beschädigungen von Stromzuführungen und Bauteilen. Ein störungsfreier Betrieb konnte nicht realisiert werden. Die andere Zellvariante mit der Kopfkontaktierung erwies sich als wesentlich robuster und konnte störungsfrei betrieben werden. Infolgedessen wurden beide Zellen mit der Laschenkontaktierung ausgestattet. Eine 14-fache Maßstabsvergrößerung von der Laborzelle zur Pilotzelle wurde in diesem Scale-up realisiert. Insgesamt standen nach erfolgreicher Inbetriebnahme zwei Elektrolysezellen mit je 1,05 [m²] aktiver BDD-Elektrodenfläche zur Verfügung. Zusätzlich wurde das Gehäuse der Zellen so konstruiert, dass die Elektrodenfläche bis zu 3,6 [m²] pro Zelle erweitert werden konnte.

Nach erfolgreich bestandenem Funktionstest der Elektrolysezellen im Pilotmaßstab wurde die elektrochemische Oxidation mit phenolbelastetem Abwasser überprüft. Der Vergleich der Degradationsverläufe von Labor- und Pilotanlage zeigte keinen nennenswerten Unterschied. Es konnte von einer ähnlichen Stromverteilung und vergleichbaren Strömungsbedingungen in der Pilotzelle ausgegangen werden. Zudem wurden Versuche mit Stromdichten von 500, 1000 und 1500 [A/m²] durchgeführt. Bis zu einer Stromdichte von 1000 [A/m²] war ein typischer Oxidationsverlauf, bestehend aus einem linearen und einem exponentiellen Degradationsanteil, zu beobachten. Bei der höheren Stromdichte von 1500 [A/m²] war aufgrund von verstärkter Gasblasenbildung und geänderter Grenzstromdichte ein gehemmter Oxidationsverlauf zu verzeichnen. Als maximale Stromdichte kann bei typischen Abwässern eine Stromdichte von 1000 [A/m²] festgelegt werden. Bei hohen elektrischen Leitfähigkeiten und Schadstoffkonzentrationen muss eine individuelle Bewertung erfolgen. Die Pilotversuche wurden mit hartem phenolhaltigem Abwasser durchgeführt. Neben dem erfolgreichen Abbau von Phenol und anderen organischen Wasserinhaltsstoffen war eine starke Verkalkung der Kathoden festzustellen. Als Konsequenz wurde in regelmäßigen Abständen eine Reinigungssequenz mit einer 1 [Gew. %] Schwefelsäurelösung durchgeführt, um die Ablagerungen in der Zelle zu entfernen.

Resultierend auf den Laborversuchen zur Oxidation von Deponiesickerwasser wurde dieses Abwasser im Pilotmaßstab behandelt. Die Behandlung des Rohabwassers zeigte keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Aufgrund des hohen Anteils von Huminstoffen im Deponiesickerwasser war ein gehemmter Oxidationsverlauf bei niedrigem Stromnutzungsgrad festzustellen. Zudem wurden wegen der hohen Chloridkonzentration im Abwasser halogenierte organische Substanzen gebildet. Zusätzlich wurde der Betrieb durch

starke Schaumbildung und Ablagerungen in der Zelle sowie an den Elektroden massiv beeinträchtigt. Infolgedessen wurde eine Verfahrenskombination, bestehend aus chemischer Fällung mit Eisen(III)-Chlorid, elektrochemischer Oxidation und Aktivkohleadsorption, entwickelt. Mit diesem Behandlungskonzept konnte eine Reinigung des Abwassers unter Einhaltung der geforderten Grenzwerte im Pilotmaßstab erreicht werden.

Die Kalkulation der Betriebs- und Investitionskosten basierte auf den berechneten Leistungskenngrößen, bestehend aus dem Stromnutzungsgrad, der Flächen-Zeit-Leistung und dem spezifischen Energieverbrauch. Eine Minimierung der Betriebskosten war einerseits durch einen Degradationsverlauf bei hohem Stromnutzungsgrad und andererseits durch geringe Zellspannungen möglich. Zusätzlich musste die Menge der abzubauenen organischen Fracht berücksichtigt werden, um im Wettbewerb mit anderen Behandlungsverfahren konkurrenzfähig zu sein. Bei typischen Abwasserzusammensetzungen, einer Stromdichte von $500 \text{ [A/m}^2\text{]}$ und Zellspannungen von etwa 6 Volt konnte bei idealem Degradationsverlauf eine Flächen-Zeit-Leistung von $0,15 \text{ [kg}_{\text{CSB}}\text{/h/m}^2\text{]}$ sowie ein spezifischer Energieverbrauch von $20 \text{ [kWh/kg}_{\text{CSB}}\text{]}$ im stromtransportkontrollierten Bereich angegeben werden. Als Hauptkostenfaktor der Investitionskosten waren die bor-dotierten Diamantelektroden zu sehen. Abhängig vom Materialpreis des Grundsubstrates nahm der Preis für die Elektroden einen Kostenanteil von ungefähr 28 [%] der gesamten Investitionskosten ein. Dadurch wuchsen die Investitionskosten für eine elektrochemische Abwasserreinigungsanlage bei steigender Elektrodenfläche verhältnismäßig stark an. Ein grober Richtpreis einer mittelgroßen BDD-Elektrolyseanlage von $6 \text{ [m}^2\text{]}$ Fläche konnte mit ungefähr 300.000 € Investitionskosten angegeben werden. Infolgedessen kann es aus Kostengründen sinnvoll sein, den Elektrolyseprozess bei hohen Stromdichten und einem geringfügig verminderten Stromnutzungsgrad zu betreiben. Das Kostenoptimum aus Betriebs- und Investitionskosten muss für den jeweiligen Anwendungsfall individuell kalkuliert werden.

Auf Basis der Forschungsarbeiten kann die elektrochemische Abwasserreinigung universell bei unterschiedlichsten Abwasserzusammensetzungen eingesetzt werden. Ein vollständiger Abbau von vielen verschiedenen persistenten Substanzen ist zuverlässig möglich. Als Hauptanwendungsgebiete sind die Abwässer der chemischen und pharmazeutischen Industrie, welche mit biologisch schwer abbaubaren Substanzen belastet sind, zu nennen. Abhängig vom Behandlungsziel und der Wassermatrix können Kombinationen mit anderen konventionellen Verfahren notwendig und sinnvoll sein. Die hohen Gesamtkosten des Verfahrens, insbesondere die Investitionskosten der BDD-Elektroden, stellen derzeit bei der Realisierung der Technologie im Großmaßstab eine Hürde dar. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Reduzierung der Herstellungskosten von bor-dotierten Diamantelektroden versprechen die Investitionskosten in den nächsten Jahren um die Hälfte senken zu können. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass sich diese Technologie in den nächsten Jahren als zuverlässige und wirtschaftliche Alternative zu anderen AOP-Verfahren am Markt positionieren wird.

10 Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole:

A	Elektrodenfläche	[m ²]
A	Absorption, Extinktion	[-]
A _v	spezifische Elektrodenfläche	[m ² /m ³]
c ₀	Konzentration zum Zeitpunkt t=0	[mol/m ³]
c(t)	Konzentration zum Zeitpunkt t	[mol/m ³]
d _h	hydraulischer Durchmesser	[m]
D _i	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
E	Redoxpotential	[V]
E	Energie	[J]
E _{EM}	Spezifischer Energieverbrauch pro Masse	[kWh/kg]
E _{EO}	Spezifischer Energieverbrauch pro Ordnung	[kWh/m ³]
E _{Sp}	Spezifischer Energieverbrauch	[kWh/kg]
E _{Zelle}	Zellenpotential	[V]
i	Stromdichte	[A/m ²]
i ₀	Austauschstromdichte	[A/m ²]
i _{appl}	angelegte Stromdichte	[A/m ²]
i _{gr}	Grenzstromdichte	[A/m ²]
i _{lim}	limitierende Stromdichte	[A/m ²]
I	Stromstärke	[A]
I	Strahlungsintensität	[Einstein]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[M ⁻¹ s ⁻¹]
k _m	Stofftransportkoeffizient	[m/s]
K _E	Energiekosten	[€]
K _I	Investitionskosten	[€]
K _{St}	Stromtransportkosten	[€]
l	Weglänge der Strahlung	[cm]
L _f	elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]
m	Masse	[kg]
M	Molekulargewicht	[g/mol]
n	Stoffmenge	[mol]
P _{elektr}	elektrische Leistungsaufnahme	[W]
Q	Ladungsmenge	[Ah]
Q _{lim}	limitierende Ladungsdichte	[Ah/m ³]
R	elektrischer Widerstand	[Ω]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K, °C]
T	Transmission	[-]
U	Spannung	[V]
U ₀	Gleichgewichtsspannung	[V]

U_Z	Zellspannung	[V]
\dot{V}	Durchfluss	[m ³ /s]
V_R	Reaktorvolumen	[m ³]
z	Ladungszahl	[-]

Griechische Symbole

α	Symmetriefaktor	[-]
α	dimensionslose Stromdichte	[-]
δ_N	Nernste Diffusionsschichtdicke	[cm]
Δ	Differenz	
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	[M ⁻¹ cm ⁻¹]
η_i	Überspannung	[V]
κ	Leitfähigkeit	[mS/cm]
λ	Wellenlänge	[nm]
ν	Frequenz der elektromagnetischen Strahlung	[1/s]
ρ_{AT}	Flächen-Zeit-Leistung	[kg/m ² /h]
σ	elektrische Leitfähigkeit	[S/cm]
Φ	Stromausbeute, Stromnutzungsgrad	[-]
Φ	Quantenausbeute	[-]

Konstanten:

c	Lichtgeschwindigkeit	$2,9979 \cdot 10^8$	[m/s]
F	Faraday-Konstante	96485	[As/mol]
h	Plancksche Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34}$	[J s]
N_A	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23}$	[Teilchen/mol]
R	Universelle Gaskonstante	8,314	[J/mol/K]

Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	
AOP	Advanced Oxidation Process	
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene	[mg/l]
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
BDD	Bor-dotierter Diamant	
CFC	Carbon forced carbon	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (engl. COD)	[mg _{O2} /l]
CSB _{lim}	Limitierender CSB-Wert	[mg _{O2} /l]
DO	Dissolved Oxygen	
DOC	Dissolved organic carbon	[mg/l]
EAOP	Electrochemical Advanced Oxidation Process	
GC	Gaschromatographie	
HFCVD	hot-filament chemical vapour deposition	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	

ICE	Instantaneous current efficiency	[-]
k.A.	keine Angabe	
NHE	Normal hydrogen electrode	
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon	
PACVD	Plasma-assisted chemical vapour deposition	
RVC	Reticulated vitreous carbon	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
SHE	Standard hydrogen electrode	
TOC	Total Organic Carbon	[mg/l]
TIC	Total Inorganic Carbon	[mg/l]
TC	Total Carbon	[mg/l]

11 Referenzen

- [1] Gujer W., *Siedlungswasserwirtschaft*, 3rd ed.: Springer-Verlag, 2007.
- [2] Siebenhofer M., Skriptum Chemisch-/Thermische Abwasserreinigung, Technische Universität Graz, 2006.
- [3] Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air*: WILEY-VCH, 2003.
- [4] Parsons S. A. and Williams M., "Introduction" in *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*: IWA Publishing, 2004.
- [5] Stasinakis A. S., "Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review", *Global NEST Journal*, vol. 10, pp. 376-385, 2008.
- [6] Comninellis C. and Chen G., *Electrochemistry for the Environment*: Springer-Verlag, 2010.
- [7] Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*: IWA Publishing, 2004.
- [8] Pignatello J. J., Oliveros E. and MacKay A., "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 1-84, 2006.
- [9] Gottschalk C., Libra J. A. and Saupe A., *Ozonation of Water and Waste Water*: WILEY-VCH Verlag, 2000.
- [10] Siebenhofer M., Skriptum Stoffaustausch mit chemischer Reaktion, Technische Universität Graz, 2007.
- [11] Schmidt V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*: WILEY-VCH Verlag, 2003.
- [12] Hamann C. and Vielstich W., *Elektrochemie*, 4th ed.: WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [13] Bard A. and Faulkner L., *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons, 2001.
- [14] Pletcher D. and Walsh F. C., *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed.: Chapman and Hall, 1990.
- [15] Heitz E. and Kreysa G., *Principles of Electrochemical Engineering*: WILEY-VCH Verlag, 1986.
- [16] Masschelein W. J., *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*: Lewis Publishers, 2002.
- [17] Bolton J. R., Bircher K. G., Tumas W. and Tolman C. A., "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric - and solar-driven systems", *Pure Applied Chemistry*, vol. 73, pp. 627-637, 2001.
- [18] Rice R. G. and Netzer A., *Handbook of ozone technology and applications*: Butterworth-Heinemann, 1985.
- [19] Beltrán F. J., *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*: Lewis Publishers, 2004.

- [20] SORBIOS GmbH, SORBIOS Ozongenerator GSF025.2 Betriebsanleitung , 1992.
- [21] Kuo C. H. and Yocum F. H., "Mass transfer of ozone into aqueous systems" in *Handbook of ozone technology and applications.*: Butterworth-Heinemann, 1985.
- [22] Masschelein W. J., "Contacting of ozone with water and contactor offgas treatment" in *Handbook of ozone technology and applications.*: Butterworth-Heinemann, 1985.
- [23] Schwedt G., *Taschenatlas der Analytik.*: WILEY-VCH Verlag, 2007.
- [24] VTU Holding, Anlagendokumentation AOP Containeranlage, 2007.
- [25] Cammann K., *Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, Cammann K., Ed.: Spektrum Akademischer Verlag, 2001.
- [26] Wilhelm S., *Wasseraufbereitung Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, 7th ed.: Springer-Verlag, 2008.
- [27] Schwedt G., *Analytische Chemie Grundlagen, Methoden und Praxis.*: WILEY-VCH Verlag, 2008.
- [28] Metrohm Schweiz AG, Hersteller-Website, Weblink: <http://katalog.metrohm.ch/diverse/prod-AN-T-025.aspx>; zugegriffen am: 03.01.2012.
- [29] Berger T., "EAOP Optimierung von Systemkomponenten einer Elektrolyseanlage", Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010.
- [30] Kalsiovsky B., "Photochemische Oxidation von 1,4-Dioxan", Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2011.
- [31] Heraeus Noblelight, Hersteller-Website, Weblink: <http://www.heraeus-noblelight.com>; zugegriffen am: 30.08.2012.
- [32] Biegger P., "EAOP - Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Validierung des Abbauverhaltens von phenohaltigen Abwässern mit bor-dotierten Diamantelektroden im industriellen Maßstab", Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [33] Haunerding S., "EAOP - Untersuchung zur Performance der EAOP-Technologie unter Einsatz bor-dotierter Diamantelektroden bei der Behandlung von Deponiesickerwasser", Arbeitstitel der Diplomarbeit, Hochschule Weihenstephan, in Ausführung.
- [34] Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P. A., Rodrigo M. A. and Comninellis C., "Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 3, pp. D79-D83, 2003.
- [35] Brillas E., Cabot PL. and Casado J., "Electrochemical Methods for Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Media" in *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants.*: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [36] Kapalka A., Fóti G. and Comninellis C., "Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment" in *Electrochemistry for the Environment.*: Springer-Verlag, 2010.
- [37] Marselli B., *Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode*, Thesis N° 3057. École de polytechnique fédérale de Lausanne: Betreut von Ch. Comninellis, 2004.

- [38] Ralph T. R., Hitchman M. L., Millington J. P. and Walsh F. C., "Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters", *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 4, pp. 591 - 603, 1996.
- [39] Canizares P., García-Gómez J., Fernández de Marcos I., Rodrigo M. A. and Lobato J., "Measurement of Mass-Transfer Coefficients by an Electrochemical Technique", *Journal of Chemical Education*, vol. 83, no. 8, pp. 1204-1207, 2006.
- [40] Panizza M., "Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants" in *Electrochemistry for the Environment*: Springer-Verlag, 2010.
- [41] Suffredini H. B., Machado S. AS. and Avaca L. A., "The Water Decomposition Reactions on Boron-Doped Diamond Electrodes", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15, no. 1, pp. 16-21, 2004.
- [42] Haenni W., Rychen P., Fryda M. and Comninellis C., "Industrial Applications of Diamond Electrodes" in *Thin-Film Diamond II*: Elsevier Inc., 2004.
- [43] Guo L., Li X. and Chen G., "Techniques of Electrode Fabrication" in *Electrochemistry for the Environment*: Springer-Verlag, 2010.
- [44] Kraft A., "Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 2, pp. 355-385, 2007.
- [45] Kraft A., "Dotierte Diamantelektroden - neue Trends und Entwicklungen", *Galvanotechnik*, vol. 99, pp. 2808-2818, 2008.
- [46] Ciecwa A., Wüthrich R. and Comninellis C., "Electrochemical characterization of mechanically implanted boron-doped diamond electrodes", *Electrochemistry Communications*, vol. 8, pp. 375 - 382, 2006.
- [47] Schäfer L., Höfer M. and Kröger R., "The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1017-1024, 2006.
- [48] Braga N. A., Cairo C. AA., Ferreira N. G., Baldan M. R. and Trava-Airoldi V. J., "Diamond/porous titanium three-dimensional hybrid electrodes", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, pp. 313-321, 2010.
- [49] Nava J. L., Recéndiz A., Acosta J. C. and González I., "Electrochemical incineration of vinasse in filter-press-type FM01-LC reactor using 3D BDD electrode", *Water Science & Technology*, vol. 58, pp. 2413-2419, 2008.
- [50] Brown C. J., Pletcher D., Walsh F. C., Hammond J. K. and Robinson D., "Studies of three-dimensional electrodes in the FMO1-LC laboratory electrolyser", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, pp. 95-106, 1994.
- [51] Dittmar T., Schmalz V., Günther R. and Worch E., "Untersuchungen des Einflusses anlagen- und abwasserspezifischer Parameter auf die elektrochemische Generierung von Desinfektionsmitteln in Abwasser", in *Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft: WASSER 2010*, Bayreuth, 2010, pp. 168-172.

- [52] Montilla F., Michaud P. A., Morallón E., Vázquez J. L. and Comninellis C., "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 3509-3513, 2002.
- [53] Gherardini L., Michaud PA., Panizza M., Comninellis C. and Vatisstas N., "Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ)", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 6, pp. D78-D82, 2001.
- [54] Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A. and Comninellis C., "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode", *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3573 - 3578, 2001.
- [55] Pacheco M. J., Morao A., Lopes A., Ciriaco L. and Goncalves I., "Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 629 - 636, 2007.
- [56] Morao A., Lopes A., Pessoa de Amorim M. T. and Goncalves I. C., "Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment", *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 1587 - 1595, 2004.
- [57] Rodrigo M. A., Michaud P. A., Duo I., Panizza M., Cerisola G. and Comninellis C., "Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 5, pp. D60-D64, 2001.
- [58] Panizza A., Michaud P. A., Cerisola G. and Comninellis C., "Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 507, pp. 206 - 214, 2001.
- [59] De Clercq J., Van de Steene E., Verbeken K. and Verhaege M., "Electrochemical oxidation of 1,4-dioxane at boron-doped diamond electrode", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 85, pp. 1162-1167, 2010.
- [60] Choi J. Y., Lee Y., Shin J. and Yang J., "Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 762 - 768, 2010.
- [61] Alvarez-Guerra E., Dominguez-Ramos A. and Irabien A., "Photovoltaic solar electro-oxidation (PSEO) process for wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, pp. 7-13, 2011.
- [62] Vlaicu I., Pop A., Manea F. and Radovan C., "Degradation of humic acid from water by advanced electrochemical oxidation method", *Water Science & Technology: Water Supply*, vol. 11, pp. 85-95, 2011.
- [63] Motheo A. J. and Pinhedo L., "Electrochemical degradation of humic acid", *Science of The Total Environment*, vol. 256, pp. 67-76, 2000.
- [64] Liao A. A., Spitzer M., Motheo A. and Bertazzoli R., "Electrocombustion of humic acid and removal of algae from aqueous solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, pp. 721-727, 2008.

- [65] Gaffney J. S., Marley N. A. and Clark S. B., "Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment" in *Humic and Fulvic Acids*: American Chemical Society, 1996, ch. 1, pp. 2-16.
- [66] Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M., Palmas S., Pompei R. and Laconi S., "Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes", *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2595 - 2602, 2007.
- [67] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. and Bahnemann D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 69-96, 1995.
- [68] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B., "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/.O-) in Aqueous Solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, pp. 513-886, 1988.
- [69] Liao C. H., Kang S. F. and Wu F. A., "Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process", *Chemosphere*, vol. 44, pp. 1193 - 1200, 2001.
- [70] Kapalka A., Joss L., Anglada A., Comninellis C. and Udert K., "Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode", *Electrochemistry Communications*, vol. 12, pp. 1714 - 1717, 2010.
- [71] Kapalka A., Katsaounis A., Michels N., Leonidova A., Souentie S., Comninellis C. and Udert K., "Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂", *Electrochemistry Communications*, vol. 12, pp. 1203 - 1205, 2010.
- [72] Kraft A., Stadelmann M. and Blaschke M., "Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 103, pp. 247 - 261, 2003.
- [73] Dittmar T., Schmalz V., Fischer D. and Worch E., "Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung - elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 80, pp. 1545-1550, 2008.
- [74] Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Mantzavinos D. and Diamadopoulos E., "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products", *Water Research*, vol. 45, pp. 828 - 838, 2011.
- [75] Sánchez-Carretero A., Sáez C., Canizares P. and Rodrigo M. A., "Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses", *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 710 - 714, 2011.
- [76] Kraft A., "Electrochemical Water Disinfection: A Short Review, electrodes using platinum group metal oxides", *Platinum Metals Review*, vol. 52, pp. 177-185, 2008.
- [77] Dechema e.V. , "Entwicklung eines elektrochemischen Moduls zur kombinierten Wasserdesinfektion und Kalkprävention, Schlussbericht", AiF Otto von Guericke, Forschungsbericht AiF-Nr. 15506 N 2010.

- [78] Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X. and Li H., "Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, pp. 127 - 133, 2011.
- [79] Rodriguez De León N. E., Cruz-González K., Torres-López O., Hernández Ramirez A., Guzmán-Mar J. L., Martínez-Huitle C. A. and Peralta-Hernández J. M., "Decolorization of Synthetic Azo Dyes by Electrochemically Generated OH Radicals in Acidic Medium using Boron Doped Diamond (BDD) Electrodes", *ECS Transactions*, vol. 20, pp. 283-290, 2009.
- [80] Butrón E., Juárez M. E., Solis M., Teutli M., González I. and Nava J. L., "Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 6888 - 6894, 2007.
- [81] Anglada Á., Urtiaga A. M. and Ortiz I., "Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 729 - 735, 2010.
- [82] Cabeza A., Urtiaga A. M. and Ortiz I., "Electrochemical Treatment of Landfill Leachates Using a Boron-Doped Diamond Anode", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 1439-1446, 2007.
- [83] Fernandes A., Pacheco M. J., Ciríaco L. and Lopes A., "Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 199-200, pp. 82 - 87, 2012.
- [84] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, "Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien (AEV Deponiesickerwasser)", Rechtsvorschrift 2011.
- [85] Bolton J. R. and Cater S. R., "Homogeneous Photodegradation of Pollutants in Contaminated Water: An Introduction" in *Aquatic and Surface Photochemistry*, Publishers L., Ed., 1994.
- [86] Stefan M. I. and Bolton J. R., "Mechanism of the Degradation of 1,4-Dioxane in Dilute Aqueous Solution Using the UV/Hydrogen Peroxide Process", *Environmental Science & Technology*, vol. 32, pp. 1588-1595, 1998.
- [87] Stefan M. I., Hoy A. R. and Bolton J. R., "Kinetics and Mechanism of the Degradation and Mineralization of Acetone in Dilute Aqueous Solution Sensitized by the UV Photolysis of Hydrogen Peroxide", *Environmental Science & Technology*, vol. 30, pp. 2382-2390, 1996.
- [88] Coleman H. M., Vismoneses V., Leslie G. and Amal R., "Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, pp. 496 - 501, 2007.
- [89] NIST Chemistry Webbook, (2008) NIST Standard Reference Database Number 69, Weblink: <http://webbook.nist.gov>; zugegriffen am: 05.01.2012.

- [90] Ormad M. P., Mosteo R., Ibarz C. and Ovelleiro J. L., "Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, pp. 58 - 63, 2006.
- [91] Primo O., Rivero M. J. and Ortiz I., "Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, pp. 834 - 842, 2008.
- [92] Hoigné J. and Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: Non-dissociating organic compounds", *Water Research*, vol. 17, pp. 173 - 183, 1983.
- [93] Hoigné J. and Bader H., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II: Dissociating organic compounds", *Water Research*, vol. 17, pp. 185 - 194, 1983.
- [94] Hoigné J., Bader H., Haag W. R. and Staehelin J., "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: Inorganic compounds and radicals", *Water Research*, vol. 19, pp. 993 - 1004, 1985.
- [95] Kusic H., Koprivanac N. and Bozic A. L., "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies", *Chemical Engineering Journal*, vol. 123, pp. 127 - 137, 2006.
- [96] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E. and Rodríguez M., "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, vol. 36, pp. 1034 - 1042, 2002.
- [97] Gimeno O., Carbajo M., Beltrán F. J. and Rivas F. J., "Phenol and substituted phenols AOPs remediation", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, pp. 99 - 108, 2005.
- [98] Drogui P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C. and Rambaud A., "Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, pp. 877-882, 2001.
- [99] Pozzo A. D., Palma L. D., Merli C. and Petrucci E., "An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, pp. 413-419, 2005.
- [100] Qiang Z., Chang J. H. and Huang C. P., "Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions", *Water Research*, vol. 36, pp. 85 - 94, 2002.
- [101] Gangl W., "Advanced Oxidation Processes (AOPs/AEOPs); Grundlagen Verfahrungsvergleich und -entwicklung am Beispiel des Komplexbildners Ethylendiamintetraacetat (EDTA)", *Dissertation an der Technischen Universität Graz*, 2006.
- [102] Panizza M. and Cerisola G., "Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air", *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 876 - 878, 2008.

- [103] Agladze G. R., Tsursumia G. S., Jung B. I., Kim J. S. and Gorelishvili G., "Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, pp. 375-383, 2007.
- [104] Giomo M., Buso A., Fier P., Sandonà G., Boye B. and Farnia G., "A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis", *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 808 - 815, 2008.
- [105] Gyenge E. L. and Oloman C. W., "The Surfactant-Promoted Electroreduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 3, pp. D42-D53, 2005.
- [106] Arellano C. AP. and Martínez S. S., "Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3163 - 3169, 2007.
- [107] Drogui P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C. and Rambaud A., "Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell", *Water Research*, vol. 35, pp. 3235 - 3241, 2001.
- [108] Friedrich J. M., Ponce-de-León C., Reade G. W. and Walsh F. C., "Reticulated vitreous carbon as an electrode material", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 561, pp. 203 - 217, 2004.
- [109] Gutiérrez L. V., Marcial H. L., Ramírez S. F., Gallegos A. A. and Espinosa F. S., "Definition of the flow dynamics by numerical analysis in a filterpress reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3126 - 3132, 2007.
- [110] Schunk GmbH, Produktfolder: Schunk - Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff CFC, Weblink: http://www.schunk-group.com/sixcms/media.php/1700/20_62_CFC_deutsch.pdf; zugegriffen am: 05.08.2012.
- [111] Bengoa C., Montillet A., Legentilhomme P. and Legrand J., "Characterization and Modeling of the Hydrodynamic Behavior in the Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell by Direct Flow Visualization and Residence Time Distribution", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 2199-2206, 2000.
- [112] González-García J., Frias A., Expósito E., Montiel V. and Aldaz A., "Characterization of an Electrochemical Pilot-Plant Filter-Press Reactor by Hydrodynamic and Mass Transport Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, pp. 1132-1142, 2000.
- [113] Anglada A., Ibanez R., Urtiaga A. and Ortiz I., "Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes", *Catalysis Today*, vol. 151, pp. 178 - 184, 2010.
- [114] Urtiaga A., Rueda A., Anglada Á. and Ortiz I., "Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 1530 - 1534, 2009.
- [115] IB Steiner, Ingenieurbüro für Kunststofftechnik, "Funktionsanalyse und Ideenfindung, interner Bericht VTU Engineering", 2010.

- [116] Udo Plante GmbH, (2012) Hersteller-Website, Weblink: <http://www.udoplante.com/media/fa28fcc34ca414d7ffff8a3bac144226.pdf>; zugegriffen am: 11.08.2012.
- [117] Coetzee P. P., Yacoby M. and Howell S., "The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale", *Water SA*, vol. 22, pp. 319-326, 1996.
- [118] Riske J. and Giesen A. W., "AQUABION - Das ION Aktivnodensystem", Riske Ingenieurbüro, Fachliche Stellungnahme 2007.
- [119] Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M. J. and Ortiz I., "Ammoniumremoval from landfillleachate by anodic oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, pp. 715 - 719, 2007.
- [120] Cabeza A., Primo Ó., Urtiaga A. M. and Ortiz I., "Definition of a Clean Process for the Treatment of Landfill Leachates Integration of Electrooxidation and Ion Exchange Technologies", *Separation Science and Technology*, vol. 42, pp. 1585-1596, 2007.
- [121] Schachermayer E. and Lampert C., "Aufkommen und Behandlung von Deponiesickerwasser Bestandsaufnahme an ausgewählten österreichischen Deponien", Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Report Umweltbundesamt 2010.
- [122] Rivas F. J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B. and Gimeno O., "Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 116, pp. 95 - 102, 2004.
- [123] Li W., Hua T., Zhou Q., Zhang S. and Li F., "Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption", *Desalination*, vol. 264, pp. 56 - 62, 2010.
- [124] Carlos Carlesi J. and Fino D., "Cost optimization of the current density for electrooxidation wastewater processes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, pp. 497 - 502, 210.
- [125] Dominguez-Ramos A., Aldaco R. and Irabien A., "Photovoltaic solar electrochemical oxidation (PSEO) for lignosulfonate waste water treatment", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 21, pp. 379-384, 2010.
- [126] Ochiai T., Nakata K., Murakami T., Fujishima A., Yao Y., Tryk D. A. and Kubota Y., "Development of solar-driven electrochemical and photocatalytic water treatment system using a boron-doped diamond electrode and TiO₂ photocatalyst", *Water Research*, vol. 44, pp. 904 - 910, 2010.
- [127] Canizares P., Paz R., Sáez C. and Rodrigo M. A., "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes", *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 410 - 420, 2009.
- [128] Anglada A., Ortiz D., Urtiaga A. M. and Ortiz I., "Electrochemical oxidation of landfill leachates at pilot scale: evaluation of energy needs", *Water Science & Technology*, vol. 61, pp. 2211–2217, 2010.

- [129] Panizza M., Kapalka A. and Cominellis C., "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2289 - 2295, 2008.
- [130] RÖMPP Online, RÖMPP Online Thieme Chemistry, Weblink: <http://www.roempp.com>;
zugegriffen am: 05.01.2012.
- [131] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, (2012) GESTIS-Stoffdatenbank, Weblink: <http://gestis.itrust.de/>; zugegriffen am: 05.01.2012.

12 Veröffentlichungen

Beiträge in Fachzeitschriften

D.Woisetschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Elektrochemische Verfahren in der Abwasserbehandlung und Synthese: Prozessentwicklung im Technikumsmaßstab - in: Chemie-Ingenieur-Technik Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen, Band 84, Ausgabe 8, pp 1253, (2012)

D.Woisetschläger, T. Berger, J. Zelenka, B. Humpl, M. Siebenhofer

Degradation von 1,4-Dioxan in Abwasser mittels Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP) - in: Chemie-Ingenieur-Technik Zeitschrift für technische Chemie, Verfahrenstechnik und Apparatewesen, Band 84, Ausgabe 9, pp 1437, (2010).

Beiträge in Konferenzberichten

D.Woisetschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical processes in waste water treatment – opportunities and drawbacks - in: Tagungsband zum 8. Minisymposium Verfahrenstechnik, pp. 156 – 158, Linz/AUT (2012)

D.Woisetschläger, P. Biegger, S. Haunerding, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Elektrochemische Oxidation von Abwasser: Einsatz von Bor-dotierten Diamantelektroden zur Reinigung von Deponiesickerwasser - in: Tagungsband zum 7. Minisymposium Verfahrenstechnik, pp 216 – 217, Graz/AUT (2011)

D.Woisetschläger, J. Zelenka, B. Humpl, M. Siebenhofer

Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) – Degradation von 1,4-Dioxan in Abwasser - in: Tagungsband zum 6. Minisymposium Verfahrenstechnik, pp. 286 – 288, Tulln/AUT (2010)

Vorträge

D.Woiseschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrooxidation of organic pollutants on boron-doped diamond anodes: Evaluation of process parameters in pilot scale – beim AIChE Annual Meeting 2012, 28.10 – 02.11.2012, Pittsburgh/USA

D.Woiseschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical processes in waste water treatment: process development at pilot plant scale – beim 222nd ECS, PRiME Meeting 2012, 07. – 12.10.2012, Honolulu/USA

D.Woiseschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Elektrochemische Verfahren in der Abwasserbehandlung und Synthese: Prozessentwicklung im Technikumsmaßstab – bei der 30. ProcessNet Jahrestagung 2012, 10. – 13.09.2012, Karlsruhe/GER

D.Woiseschläger, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical oxidation of wastewaters; Performance of boron-doped diamond anodes – bei der ACHEMA 2012, 18.06 – 22.06.2012, Frankfurt/GER

D.Woiseschläger, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical Oxidation of Landfill Leachate; Performance of Boron-Doped Diamond Anodes – beim AIChE Annual Meeting 2011, 16. – 21.10.2011, Minneapolis/USA

D.Woiseschläger, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Performance of boron-doped anodes in electrochemical oxidation of wastewaters – beim 8th ECCE/ECAB Meeting, 29. ProcessNet Jahrestagung 2011, 25. – 29.09.2011, Berlin/GER

D.Woiseschläger, J. Zelenka, B. Humpl, M. Siebenhofer

Degradation of 1,4-Dioxane in wastewater with Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) – beim AIChE Annual Meeting 2010, 07. – 12.11.2010, Salt Lake City/USA

D.Woiseschläger, T. Berger, J. Zelenka, B. Humpl, M. Siebenhofer

Degradation von 1,4-Dioxan in Abwasser mittels Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP) – bei der 28. ProcessNet Jahrestagung 2010, 20. – 23.09.2010, Aachen/GER

D.Woiseschläger, J. Zelenka, M. Siebenhofer

In situ H₂O₂ generation – bei den 13. Österreichische Chemietagen, 24. – 27.08.2009, Wien/AUT

Poster

D.Woisetschläger, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical Oxidation of Wastewaters – Opportunities and Drawbacks – beim 6th IWA Specialist Conference: Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 07. – 09.05.2012, Goslar/GER

D.Woisetschläger, M. Koncar, M. Siebenhofer

Electrochemical processes in waste water treatment – opportunities and drawbacks – beim 8. Minisymposium Verfahrenstechnik, 02.05.2012 Linz/AUT

D.Woisetschläger, P. Biegger, S. Haunerding, B. Humpl, M. Koncar, M. Siebenhofer

Elektrochemische Oxidation von Abwasser: Einsatz von bor-dotierten Diamantelektroden zur Reinigung von Deponiesickerwasser – beim 7. Minisymposium Verfahrenstechnik, 30.06.2011 – 01.07.2011, Graz/AUT

D.Woisetschläger, J. Zelenka, B. Humpl, M. Siebenhofer

Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) – Degradation von 1,4-Dioxan in Abwasser – beim 6. Minisymposium Verfahrenstechnik, 25.06.2010, Tulln/AUT

Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Diplomarbeiten

Thomas Berger, „EAOP – Optimierung von Systemkomponenten einer Elektrolyseanlage“, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010

Birgit Kahsiovsky, „Photochemische Oxidation von 1,4-Dioxan“, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2011

Philipp Biegger, „EAOP – Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Validierung des Abbauverhaltens von phenolhaltigen Abwässern mit bor-dotierten Diamantelektroden im industriellen Maßstab“, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011

Simon Haunerding, „EAOP – Untersuchung zur Performance der EAOP-Technologie unter Einsatz bor-dotierter Diamantelektroden bei der Behandlung von Deponiesickerwasser“, Arbeitstitel der Diplomarbeit, Hochschule Weihenstephan, in Ausführung

13 Anhang

Anhang A: Systematik der Technologie- und Prozessentwicklung

Tabelle 13-1: Messdaten anodische Oxidation, Anodenmaterialien Glu_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		5	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		10	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄		8	[g/l]		
Nr.	t [h]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]
Glu_V01_00	0,0	23,0	7,00	9,49	8,30	10,0	6,6
Glu_V01_01	1,0	25,6	3,03	10,56	0,50	10,0	6,5
Glu_V01_02	2,0	24,9	3,00	11,08	1,00	10,0	6,4
Glu_V01_03	3,0	24,9	3,07	10,72	8,20	10,0	6,6
Glu_V01_04	4,0	24,4	4,02	9,97	21,70	10,0	6,7
Glu_V01_05	5,0	24,5	9,21	9,76	24,60	10,0	6,8
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]						
Glu_V01_00	10.423						
Glu_V01_01	7.221						
Glu_V01_02	3.837						
Glu_V01_03	1.079						
Glu_V01_04	167						
Glu_V01_05	80						

Tabelle 13-2: Messdaten: COD-ICE-Modell, DiaV2

Versuchs-Nr.:		DiaV2					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		750	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,01	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: 1,4-Dioxan		15	[g/l]		
Stromdichte	1000 [A/m ²]	Aceton		4	[g/l]		
		Na ₂ SO ₄		13,5	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
DiaV2_00	0,0	16,7	3,56	13,6	3,33	10	12,1
	0,5	21,1	3,4		0,34		11,5
DiaV2_01	1,0	21,7	3,15	14,08	0,33	10	11,5
	1,5	22	2,91		0,34		11,5
DiaV2_02	2,0	22,1	2,86	13,94	0,35	10	11,6
	2,5	21,9	2,83		0,37		11,6
DiaV2_03	3,0	22	2,81	13,99	0,38	10	11,6
	3,5	22	2,8		0,41		11,6
DiaV2_04	4,0	21,8	2,85	13,95	0,48	10	11,6
	4,5	22	2,87		0,53		11,6
DiaV2_05	5,0	21,8	2,91	13,95	0,94	10	11,6
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
DiaV3_00	33.756						
DiaV3_01	29.510						
DiaV3_02	24.986						
DiaV3_03	21.367						
DiaV3_04	17.400						
DiaV3_05	13.784						

Tabelle 13-3: Messdaten: COD-ICE-Modell, DiaV3

Versuchs-Nr.:		DiaV3					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		750	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,01	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: 1,4-Dioxan		15	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	Aceton		4	[g/l]		
		Na ₂ SO ₄		13,5	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
DiaV3_00	0,0	23,9	5,47	13,79	7,1	5	8
	0,5	27	3,36	13,82	0,85	5	7,8
DiaV3_01	1,0	26,9	3,3	13,84	1,12	5	7,8
	1,5	27,2	3,34	13,79	1,77	5	7,8
DiaV3_02	2,0	25,7	3,42	13,77	3,23	5	7,9
	2,5	25,7	3,63	13,72	5,09	5	8
DiaV3_03	3,0	25,6	3,83	13,64	6,72	5	8
	3,5	25,9	4,21	13,61	17,7	5	8
DiaV3_04	4,0	26	5,71	13,51	10,5	5	8,1
	4,5	26	7,78	13,2	11,75	5	8,1
DiaV3_05	5,0	26,1	8,67	13,59	12,48	5	8,2
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
DiaV3_00	5.603						
DiaV3_01	3.602						
DiaV3_02	1.949						
DiaV3_03	905						
DiaV3_04	145						
DiaV3_05	10						

Tabelle 13-4: Messdaten: COD-ICE-Modell, DiaV4

Versuchs-Nr.:		DiaV4					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		750	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,01	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: 1,4-Dioxan		15	[g/l]		
Stromdichte	2000 [A/m ²]	Aceton		4	[g/l]		
		Na ₂ SO ₄		151,5	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
DiaV4_00	0,0	24,8	6,11	100,5	4,08	20	7,4
	0,5	25,3	3,17	98,2	0,19	20	8
DiaV4_01	1,0	25,6	3,19	98,7	0,13	20	8
	1,5	25,1	3,37	98,9	0,19	20	8
DiaV4_02	2,0	25	3,53	101,1	0,21	20	7,9
	2,5	24,4	3,92	102,8	0,91	20	7,6
DiaV4_03	3,0	24,2	3,93	102	1,16	20	7,6
	3,5	23,9	7,77	103,3	2,81	20	7,6
DiaV4_04	4,0	23,7	9,24	104,1	5,08	20	7,6
	4,5	23,4	10,03	104,6	10,76	20	7,6
DiaV4_05	5,0	23,2	12,03	105,4	12,04	20	7,6
DiaV4_06	6,0	23,3	12,52	100,3	15,77	20	7,6
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
DiaV4_00	31.877						
DiaV4_01	21.019						
DiaV4_02	12.980						
DiaV4_03	6.647						
DiaV4_04	227						
DiaV4_05	616						
DiaV4_06	561						

Tabelle 13-5: Messdaten: COD-ICE-Modell, DiaV5

Versuchs-Nr.:		DiaV5					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		750	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,01	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: 1,4-Dioxan		15	[g/l]		
Stromdichte	3000 [A/m ²]	Aceton		4	[g/l]		
		Na ₂ SO ₄		151,5	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
DiaV5_00	0,0	18,8	7,22	100,9	4,69	30	9,8
	0,5	31,9	3,15	100,7	0,17	30	9,4
DiaV5_01	1,0	32,6	3,3	105	0,45	30	9,2
	1,5	32,5	3,52	106	0,15	30	8,9
DiaV5_02	2,0	31	4,31	107,1	1,59	30	8,7
	2,5	30,5	9,52	107,9	4,22	30	8,6
DiaV5_03	3,0	30,4	11,5	108,9	11,37	30	8,8
	3,5	30,4	12,33	113,1	12,33	30	8,8
DiaV5_04	4,0	30,5	12,34	113,9	39,31	30	8,7
	4,5	29,6	12,33	113,1	19,28	30	8,7
DiaV5_05	5,0	29,7	12,29	114,4	40,53	30	8,7
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
DiaV5_00	33.756						
DiaV5_01	16.982						
DiaV5_02	6.647						
DiaV5_03	1.131						
DiaV5_04	807						
DiaV5_05	532						

Tabelle 13-6: Messdaten Anodenmaterialien, Glu_Pb_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_Pb_V01					
Anodenmaterial	PbOx	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,01	[m ²]			
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien: Glukose	5	[g/l]		
Stromdichte	500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	8	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_Pb_V01_00	0,0	24,0	6,41	9,77	7,20	5,0	6,4
Glu_Pb_V01_01	1,0	24,7	2,93	10,16	6,50	5,0	6,2
Glu_Pb_V01_02	2,0	24,7	2,80	10,27	7,10	5,0	6,2
Glu_Pb_V01_03	3,0	24,7	2,72	10,34	7,90	5,0	6,2
Glu_Pb_V01_04	4,0	24,9	2,66	10,35	8,70	5,0	6,1
Glu_Pb_V01_05	5,0	25,1	2,72	10,33	9,50	5,0	6,1
Glu_Pb_V01_06	6,0	25,2	2,79	10,32	10,10	5,0	6,1
Glu_Pb_V01_07	7,0	25,4	2,87	10,32	10,50	5,0	6,1
Glu_Pb_V01_08	8,0	25,6	2,90	10,29	10,90	5,0	6,0
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_Pb_V01_00	5.457						
Glu_Pb_V01_01	4.670						
Glu_Pb_V01_02	3.828						
Glu_Pb_V01_03	3.111						
Glu_Pb_V01_04	2.526						
Glu_Pb_V01_05	1.984						
Glu_Pb_V01_06	1.486						
Glu_Pb_V01_07	1.089						
Glu_Pb_V01_08	776						

Tabelle 13-7: Messdaten Anodenmaterialien, Glu_Pt_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_Pt_V01					
Anodenmaterial	Pt/Ti	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,01	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	5	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄	8	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_Pt_V01_00	0,0	21,7	6,57	9,91	7,50	5,0	6,7
Glu_Pt_V01_01	1,0	22,2	3,76	9,96	11,80	5,0	6,5
Glu_Pt_V01_02	2,0	24,5	3,44	10,01	11,60	5,0	6,3
Glu_Pt_V01_03	3,0	24,5	3,30	10,07	11,60	5,0	6,3
Glu_Pt_V01_04	4,0	24,5	3,21	10,09	11,60	5,0	6,3
Glu_Pt_V01_05	5,0	24,9	3,08	10,16	11,50	5,0	6,2
Glu_Pt_V01_06	6,0	25,1	3,07	10,19	11,50	5,0	6,2
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_Pt_V01_00	5.248						
Glu_Pt_V01_01	5.186						
Glu_Pt_V01_02	5.116						
Glu_Pt_V01_03	5.199						
Glu_Pt_V01_04	5.213						
Glu_Pt_V01_05	5.147						
Glu_Pt_V01_06	5.123						

Tabelle 13-8: Messdaten Anodenmaterialien, Glu_Irid_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_Irid_V01					
Anodenmaterial	IrOX	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	10	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄	8	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_Irid_V01_00	0,0	23,3	7,10	9,82	7,20	10,0	5,7
Glu_Irid_V01_01	1,0	23,4	8,96	9,85	12,00	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_02	2,0	24,1	7,92	9,87	12,40	10,0	5,5
Glu_Irid_V01_03	3,0	23,9	4,70	9,91	12,60	10,0	5,5
Glu_Irid_V01_04	4,0	24,5	4,27	9,95	12,40	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_05	5,0	24,9	4,12	10,00	12,40	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_06	6,0	25,1	3,95	10,04	12,40	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_07	7,0	25,2	3,79	10,08	12,40	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_08	8,0	24,9	3,79	10,13	12,50	10,0	5,4
Glu_Irid_V01_09	9,0	24,8	3,68	10,17	12,50	10,0	5,4
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_Irid_V01_00	10.380						
Glu_Irid_V01_01	10.470						
Glu_Irid_V01_02	10.338						
Glu_Irid_V01_03	10.470						
Glu_Irid_V01_04	10.302						
Glu_Irid_V01_05	10.201						
Glu_Irid_V01_06	10.498						
Glu_Irid_V01_07	10.586						
Glu_Irid_V01_08	10.558						
Glu_Irid_V01_09	10.556						

Tabelle 13-9: Messdaten BDD Elektroden, Bia_BDD_V04

Versuchs-Nr.:		Dia_BDD_V04					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0			250	[ml]	
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}			0,5	[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse I	Anodenfläche			0,00175	[m ²]	
Durchfluss	20 [l/h]	Chemikalien: Glukose			5	[g/l]	
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄			8	[g/l]	
Nr.	t [h]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]
Dia_BDD_V04_00	0,0	23,3	7,05	9,82	7,40	0,875	7,5
Dia_BDD_V04_01	1,0	26,3	3,35	10,26	1,30	0,875	7,2
Dia_BDD_V04_02	2,0	26,4	3,24	10,44	1,34	0,875	7,1
Dia_BDD_V04_03	3,0	24,2	3,28	10,40	2,60	0,875	7,3
Dia_BDD_V04_04	4,0	24,9	3,33	10,40	5,80	0,875	7,3
Dia_BDD_V04_05	5,0	26,8	3,50	10,29	8,60	0,875	7,2
Dia_BDD_V04_06	6,0	20,6	3,71	10,24	11,70	0,875	7,7
Dia_BDD_V04_07	7,0	25,8	4,12	10,12	12,90	0,875	7,3
Dia_BDD_V04_08	8,0	23,7	5,11	10,11	14,60	0,875	7,5
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]						
Dia_BDD_V04_00	5.203						
Dia_BDD_V04_01	4.037						
Dia_BDD_V04_02	2.923						
Dia_BDD_V04_03	2.010						
Dia_BDD_V04_04	1.192						
Dia_BDD_V04_05	626						
Dia_BDD_V04_06	285						
Dia_BDD_V04_07	136						
Dia_BDD_V04_08	69						

Tabelle 13-10: Messdaten BDD-Elektroden, Glu_SiC_V02

Versuchs-Nr.:		Glu_SiC_V02					
Anodenmaterial	BDD (SiC) - PACVD	V_0			250	[ml]	
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}			0,5	[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse I	Anodenfläche			0,00175	[m ²]	
Durchfluss	20 [l/h]	Chemikalien:	Glukose	5	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]		Na ₂ SO ₄	8	[g/l]		
Nr.	t [h]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]
Dia_SiC_V02_00	22,2	7,91	9,91	6,70	0,875	7,0	22,2
Dia_SiC_V02_01	25,6	4,19	10,12	1,20	0,875	6,9	25,6
Dia_SiC_V02_02	27,2	3,78	10,25	2,00	0,875	6,8	27,2
Dia_SiC_V02_03	25,4	3,72	10,30	4,10	0,875	6,9	25,4
Dia_SiC_V02_04	24,6	4,29	10,30	6,80	0,875	7,0	24,6
Dia_SiC_V02_05	24,9	5,64	10,28	8,40	0,875	7,0	24,9
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]						
Dia_SiC_V02_00	5.968						
Dia_SiC_V02_01	5.220						
Dia_SiC_V02_02	4.681						
Dia_SiC_V02_03	4.028						
Dia_SiC_V02_04	3.445						
Dia_SiC_V02_05	3.080						

Tabelle 13-11: Messdaten BDD-Elektroden, ASV08

Versuchs-Nr.:		ASV08					
Anodenmaterial	BDD (Ti-Gitter) - HFCVD	V_0			1250	[ml]	
Kathodenmaterial	CFC (2x)	V_{Probe}			2	[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche			0,02	[m ²]	
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien:	Glukose	55	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]		Na ₂ SO ₄	30	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
ASV08_00	0,0	18,,2	6,63	32,3	8,28	10	7,4
	0,5	19,8	3,4	32,6	2,93	10	7,4
ASV08_01	1,0	19,8	3,19	32,8	3,16	10	7,4
	1,5	20,1	3,33	32,7	k.A.	10	7,4
ASV08_02	2,0	20	3,4	32,7	k.A.	10	7,5
	2,5	19,9	3,77	32,7	k.A.	10	7,6
ASV08_03	3,0	19,9	5,65	32,4	k.A.	10	7,7
	3,5	19,8	6,65	32,6	k.A.	10	7,8
ASV08_04	4,0	19,8	9,78	32,7	k.A.	10	7,8
	4,5	19,8	10,6	32,7	k.A.	10	7,8
ASV08_05	5,0	19,9	11,31	32,9	k.A.	10	7,8
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
ASV08_00	5.756						
	4.594						
ASV08_01	3.758						
	2.497						
ASV08_02	1.540						
	713						
ASV08_03	178						
	10						
ASV08_04	10						
	10						
ASV08_05	10						

Tabelle 13-12: Messdaten BDD-Elektroden, Glu_PA_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_PA_V01					
Anodenmaterial	BDD-Partikel/ BDD-Film	V_0		1000		[ml]	
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		5		[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche gesamt		0,02		[m ²]	
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		5		[g/l]	
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄		60		[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_PA_V01_00	0,0	22,0	6,22	50,60	7,40	5,0	13,0
Glu_PA_V01_01	1,0	23,9	3,16	50,90	1,80	5,0	13,0
Glu_PA_V01_02	2,0	23,7	3,33	51,30	3,80	5,0	12,7
Glu_PA_V01_03	3,0	24,0	3,51	51,40	6,80	5,0	12,6
Glu_PA_V01_04	4,0	24,1	4,74	51,80	8,40	5,0	12,1
Glu_PA_V01_05	5,0	24,1	10,08	51,90	9,30	5,0	12,0
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_PA_V01_00	5.203						
Glu_PA_V01_01	3.219						
Glu_PA_V01_02	1.636						
Glu_PA_V01_03	654						
Glu_PA_V01_04	171						
Glu_PA_V01_05	57						

Tabelle 13-13: Messdaten: BDD-Elektroden, Glu_PA_V02

Versuchs-Nr.:		Glu_PA_V02					
Anodenmaterial	BDD-Partikel/IrO ₂	V ₀		1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V _{Probe}		5	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche gesamt		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		5	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄		60	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_pa_V02_00	0,0	25,3	6,49	51,20	5,90	5,0	9,7
Glu_pa_V02_01	1,0	24,0	3,48	50,80	8,40	5,0	10,1
Glu_pa_V02_02	2,0	23,8	3,35	51,20	8,90	5,0	10,3
Glu_pa_V02_03	3,0	23,8	3,28	51,40	9,20	5,0	10,5
Glu_pa_V02_04	4,0	24,4	3,17	51,80	9,30	5,0	10,5
Glu_pa_V02_05	5,0	24,5	3,09	52,00	9,60	5,0	10,0
Glu_pa_V02_06	6,0	24,7	3,07	52,20	9,60	5,0	10,0
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_pa_V02_00	5.349						
Glu_pa_V02_01	5.203						
Glu_pa_V02_02	4.718						
Glu_pa_V02_03	4.144						
Glu_pa_V02_04	3.619						
Glu_pa_V02_05	3.193						
Glu_pa_V02_06	2.853						

Tabelle 13-14: Messdaten: Degradation von organischen Substanzen, Realabwasser, Tyr_V01

Versuchs-Nr.:		Tyr_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	5500	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301)	V_{Probe}	10	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche	0,075	[m ²]			
Durchfluss	500 [l/h]	Chemikalien:	Realabwasser				
Stromdichte	1000 [A/m ²]						
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Tyr_V01_00	0,0	21,1	5,79	56,1		75	7,7
Tyr_V01_01	2,0	32,4	7,66	55,5		75,2	7,3
Tyr_V01_02	4,0	36,7	7,98	50,1		75	7,2
Tyr_V01_03	6,0	32,1	8,1	47,5		75,1	6,9
Tyr_V01_04	8,0	34,5	7,7	43,6		75	6,7
Tyr_V01_05	10,0	35	6,97	40,9		75	6,7
Tyr_V01_06	12,0	35,7	7,52	39,6		75,1	6,7
Tyr_V01_07	14,0	35,5	7,25	40,8		75,1	6,6
Tyr_V01_08	16,0	34,8	7,99	42,2		75,2	6,9
Tyr_V01_09	18,0	33,8	8,2	42		75	7,1
Tyr_V01_10	19,0	35,3	7,55	41,5		75	7,1
Nr.	CSB	Phenolindex					
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]					
Tyr_V01_00	58.286	1.299,0					
Tyr_V01_01	49.068	335,1					
Tyr_V01_02	38.976	51,1					
Tyr_V01_03	29.510	19,9					
Tyr_V01_04	21.089	4,2					
Tyr_V01_05	14.546	2,2					
Tyr_V01_06	8.074	2,3					
Tyr_V01_07	3.724	1,4					
Tyr_V01_08	1.157	3,1					
Tyr_V01_09	494	2,6					
Tyr_V01_10	379	2,1					

Tabelle 13-15: Messdaten Degradation von organischen Substanzen, Dia_V01

Versuchs-Nr.:		Dia_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	750	[ml]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	2	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,01	[m ²]			
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien: 1,4-Dioxan	15	[g/l]		
Stromdichte	500	[A/m ²]	Aceton	4	[g/l]		
			Na ₂ SO ₄	13,5	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
DiaV1_00	0,0	20,5	9,02	13,58	7,3	5	7,9
	0,5	23,6	2,92	14,1	1,03	5	7,6
DiaV1_01	1,0	23,5	2,72	14,4	1,02	5	7,6
	1,5	23,8	2,72		1,06	5	7,5
DiaV1_02	2,0	24	2,58	14,81	0,39	5	7,5
	2,5	23,8	2,57		0,38	5	7,5
DiaV1_03	3,0	23	2,58	14,67	0,38	5	7,5
	3,5	22,8	2,7		0,38	5	7,5
DiaV1_04	4,0	22,9	2,8	14,65	0,34	5	7,5
	4,5	22,7	2,67		0,33	5	7,5
DiaV1_05	5,0	22,7	2,59	14,63	0,33	5	7,5
Nr.	CSB	C _{1,4} -Dioxan					
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]					
DiaV1_00	33.150	14.437					
DiaV1_01	29.380	9.288					
DiaV1_02	26.590	5.271,9					
DiaV1_03	25.180	2.565					
DiaV1_04	22.780	991,7					
DiaV1_05	20.800	331,6					

Tabelle 13-16: Messdaten: Degradation von organischen Substanzen, s.a.CSB_V07

Versuchs-Nr.:		s.a.CSB_V07					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - V ₀				1000	[ml]	
	HFCVD						
Kathodenmaterial	1.4301	V _{Probe}			5	[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche			0,02	[m ²]	
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Huminsäure-Na-Salz			10	[g/l]	
Stromdichte	500 [A/m ²]	NaHCO ₃			6,78	[g/l]	
Nr.	t [h]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]
s.a.CSB_V07_00	0,0	20,4	8,59	7,16	7,50	10	20,4
s.a.CSB_V07_01	1,0	24,2	8,83	6,56	7,10	10	24,2
s.a.CSB_V07_02	2,0	25,1	8,83	6,79	7,20	10	25,1
s.a.CSB_V07_03	3,0	25,6	8,84	6,91	7,50	10	25,6
s.a.CSB_V07_04	4,0	25,5	8,84	7,02	7,50	10	25,5
s.a.CSB_V07_05	5,0	25,4	8,87	7,07	7,80	10	25,4
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]						
s.a.CSB_V07_00	5.784						
s.a.CSB_V07_01	5.645						
s.a.CSB_V07_02	5.491						
s.a.CSB_V07_03	5.274						
s.a.CSB_V07_04	4.941						
s.a.CSB_V07_05	4.557						

Tabelle 13-17: Messdaten: Degradation von organischen Substanzen, HCO3_V01

Versuchs-Nr.:		HCO3_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	2	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	10	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	NaHCO ₃	6,78	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
HCO3_V01_00	0,0	21,8	8,18	6,04	7,80	10,0	7,6
HCO3_V01_01	1,0	25,3	6,60	6,12	0,10	10,0	7,8
HCO3_V01_02	2,0	25,4	6,43	6,19	0,20	10,0	7,8
HCO3_V01_03	3,0	25,2	6,99	6,04	1,10	10,0	7,9
HCO3_V01_04	4,0	24,5	8,80	6,16	13,80	10,0	7,9
HCO3_V01_05	5,0	24,6	9,18	6,27	14,60	10,0	7,9
Nr.	CSB	HCO ₃					
	[mg O2/l]	[mg/l]					
HCO3_V01_00	10.388	5.340,7					
HCO3_V01_01	7.064	3.357,8					
HCO3_V01_02	3.854	2.640,9					
HCO3_V01_03	898	3.303,4					
HCO3_V01_04	66	3.615,0					
HCO3_V01_05	0	3.671,6					

Tabelle 13-18: Messdaten: Degradation von organischen Substanzen, s.a.CSB_V05

Versuchs-Nr.:		s.a.CSB_V05						
Anodenmaterial	BDD (Niob)- HFCVD	V_0			1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}			2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche			0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose			5	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	Huminsäure			5	[g/l]		
		Na-Salz						
		NaHCO ₃			6,78	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U	
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]	
s.a.CSB_V05_00	0,0	23,5	8,29	6,57	7,20	10,0	7,3	
s.a.CSB_V05_01	1,0	24,8	7,47	6,44	3,20	10,0	7,5	
s.a.CSB_V05_02	2,0	25,0	7,53	6,19	4,60	10,0	7,6	
s.a.CSB_V05_03	3,0	25,1	7,69	6,08	5,80	10,0	7,6	
s.a.CSB_V05_04	4,0	24,8	7,94	6,14	6,90	10,0	7,6	
s.a.CSB_V05_05	5,0	24,7	8,17	6,14	7,90	10,0	7,6	
s.a.CSB_V05_06	6,0	24,8	8,41	6,16	8,70	10,0	7,6	
s.a.CSB_V05_07	7,0	24,8	8,59	6,61	7,50	10,0	7,3	
s.a.CSB_V05_08	8,0	24,7	8,87	6,60	7,50	10,0	7,5	
Nr.	CSB							
	[mg O ₂ /l]							
s.a.CSB_V05_00	8.205							
s.a.CSB_V05_01	6.387							
s.a.CSB_V05_02	5.235							
s.a.CSB_V05_03	4.038							
s.a.CSB_V05_04	3.469							
s.a.CSB_V05_05	3.149							
s.a.CSB_V05_06	2.579							
s.a.CSB_V05_07	2.246							
s.a.CSB_V05_08	1.824							

Tabelle 13-19: Messdaten: Degradation von organischen Substanzen, s.a.CSB_V03

Versuchs-Nr.:		s.a.CSB_V03						
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0			1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}			2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche			0,02	[m ²]		
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien: Glukose		7,5	[g/l]		
Stromdichte	500	[A/m ²]	Huminsäure		2,5	[g/l]		
			Na-Salz					
			NaHCO ₃		6,78	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U	
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]	
s.a.CSB_V03_00	0,0	21,8	8,54	6,33	7,60	10,0	7,5	
s.a.CSB_V03_01	1,0	25,7	7,10	6,07	2,30	10,0	7,5	
s.a.CSB_V03_02	2,0	25,0	7,11	6,22	3,20	10,0	7,5	
s.a.CSB_V03_03	3,0	25,2	7,23	6,43	5,70	10,0	7,4	
s.a.CSB_V03_04	4,0	24,9	7,63	6,35	8,40	10,0	7,4	
s.a.CSB_V03_05	5,0	24,9	8,16	6,36	10,20	10,0	7,4	
s.a.CSB_V03_06	6,0	25,2	8,16	6,28	10,90	10,0	7,4	
Nr.	CSB							
	[mg O ₂ /l]							
s.a.CSB_V03_00	9.570							
s.a.CSB_V03_01	6.995							
s.a.CSB_V03_02	5.203							
s.a.CSB_V03_03	3.463							
s.a.CSB_V03_04	2.446							
s.a.CSB_V03_05	1.870							
s.a.CSB_V03_06	1.487							

Tabelle 13-20: Messdaten, Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Oxidation, CL_V01

Versuchs-Nr.:		CL_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		2	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien:	Glukose	7,5	[g/l]	
Stromdichte	500	[A/m ²]		NaCl	4,935	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Cl_V01_00	0,0	24,7	7,20	8,75		10,0	6,6
Cl_V01_01	1,0	24,6	2,06	9,69		10,0	6,5
Cl_V01_02	2,0	25,0	2,08	9,67		10,0	6,6
Cl_V01_03	3,0	25,2	2,72	8,83		10,0	6,8
Cl_V01_04	4,0	24,9	6,70	8,03		10,0	7,0
Cl_V01_05	5,0	25,1	6,92	7,75		10,0	7,2
Nr.	CSB	Cl ⁻	Cl ₂				
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]				
Cl_V01_00	10.231	2.982					
Cl_V01_01	7.169	3.046	0,12				
Cl_V01_02	3.898	2.824	0,10				
Cl_V01_03	1.305	2.627	0,07				
Cl_V01_04	15	2.083	0,07				
Cl_V01_05	0	1.059	0,14				

Tabelle 13-21: Messdaten, Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Oxidation, NH3_V01

Versuchs-Nr.:		NH3_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		1000	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		5	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		6	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	NH ₃ 25 %		8	[g/l]		
		Na ₂ SO ₄		14	[g/l]		
Nr.	t [h]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]
NH3_V01_00	0,0	22,6	11,25	16,22		10,0	5,9
NH3_V01_01	0,5	29,9	9,80	17,99		10,0	5,7
NH3_V01_02	1,0	27,9	9,00	19,99		10,0	5,7
NH3_V01_03	1,5	28,3	7,79	21,66		10,0	5,6
NH3_V01_04	2,0	28,8	7,62	21,92		10,0	5,5
NH3_V01_05	2,5	28,7	8,09	21,78		10,0	5,6
NH3_V01_06	3,0	28,7	8,48	21,75		10,0	5,7
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]	NH ₃ [mg/l]	NH ₃ -N [mg/l]				
NH3_V01_00	5.638	1.693	1.394				
NH3_V01_01	4.559						
NH3_V01_02	3.384	1.256	1.034				
NH3_V01_03	1.987						
NH3_V01_04	919	1.336	1.100				
NH3_V01_05	287	1.336	1.100				
NH3_V01_06	131	1.240	1.021				

Tabelle 13-22: Messdaten, Einfluss von anorganischen Substanzen auf die Oxidation, NH4_V01

Versuchs-Nr.:		NH4_V01						
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		2	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		10	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	(NH ₄) ₂ SO ₄		1,32	[g/l]			
		Na ₂ SO ₄		8	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U	
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]	
NH4_V01_00	0,0	25,1	6,40	11,40	7,30	10,0	6,3	
NH4_V01_01	1,0	25,3	2,28	12,08	0,20	10,0	6,3	
NH4_V01_02	2,0	25,4	2,12	12,60	0,20	10,0	6,2	
NH4_V01_03	3,0	25,6	2,26	12,33	3,70	10,0	6,3	
NH4_V01_04	4,0	25,3	2,89	11,63	16,10	10,0	6,4	
NH4_V01_05	5,0	25,3	6,44	11,59	17,70	10,0	6,5	
Nr.	CSB	NH ₄	NH ₄ -N					
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]					
NH4_V01_00	10.370	329	255					
NH4_V01_01	6.925	264	205					
NH4_V01_02	3.724	284	220					
NH4_V01_03	1.145	316	245					
NH4_V01_04	172	322	249					
NH4_V01_05	29	331	256					

Tabelle 13-23: Messdaten, AOX-Bildung, AOX02_V01

Versuchs-Nr.:		AOX02_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	15	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	10	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	NaCl	4,935	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
AOX02_V01_00	0,0	21,5	3,08	9,25	8,70	10,0	6,8
AOX02_V01_01	1,0	25,3	2,39	10,23	0,10	10,0	6,6
AOX02_V01_02	2,0	25,0	2,52	9,74	0,20	10,0	6,8
AOX02_V01_03	3,0	24,9	3,60	8,64	1,10	10,0	7,0
AOX02_V01_04	4,0	24,6	7,11	7,80	5,80	10,0	7,3
AOX02_V01_05	5,0	24,5	7,18	7,76	7,90	10,0	7,4
Nr.	CSB	Cl ⁻	Cl ₂	AOX			
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]			
AOX02_V01_00	10.475	2.897		0,8			
AOX02_V01_01	6.786	2.852	0,03	14,4			
AOX02_V01_02	3.341						
AOX02_V01_03	828	2.452	0,13	18,9			
AOX02_V01_04	0						
AOX02_V01_05	0	437	269,70	125,9			

Tabelle 13-24: Messdaten, AOX-Bildung, AOX02_V08

Versuchs-Nr.:		AOX02_V08					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		1000	[ml]		
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		15	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose		10	[g/l]		
Stromdichte	500 [A/m ²]	NaCl		4,935	[g/l]		
		(NH ₄) ₂ SO ₄		13,2	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
AOX02_V08_00	0,0	23,5	6,64	26,09	9,10	10,0	5,2
AOX02_V08_01	1,0	24,9	3,01	26,70	0,90	10,0	5,4
AOX02_V08_02	2,0	24,4	2,82	26,76	0,10	10,0	5,5
AOX02_V08_03	3,0	24,5	2,58	26,72	0,40	10,0	5,5
AOX02_V08_04	4,0	24,4	2,44	26,80	2,20	10,0	5,4
AOX02_V08_05	5,0	24,5	2,35	26,43	6,80	10,0	5,3
AOX02_V08_06	6,0	24,4	2,37	25,73	0,00	10,0	5,4
Nr.	CSB	Cl ⁻	Cl ₂	AOX	NH ₄ -N		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
AOX02_V08_00	10.109	2.804,0		0,8	2.956		
AOX02_V08_01	6.862	2.734,0	0,06	3,5	2.894		
AOX02_V08_02	3.854	2.499,0	0,25	12,8	2.946		
AOX02_V08_03	2.219	2.229,0	6,26	11,7	2.847		
AOX02_V08_04	1.131	1.653,0	25,23	10,6	2.868		
AOX02_V08_05	355	1.013,0	28,53	8,2	2.266		
AOX02_V08_06	80	391,0	31,2	3,4	2.114		

Tabelle 13-25: Messdaten Feststoffablagerungen, Ca_V03

Versuchs-Nr.:		Ca_V03					
Anodenmaterial	IrO ₂	V ₀	4000	[ml]			
Kathodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V _{Probe}	10	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	2,4	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄ :	8	[g/l]			
		Trinkwasser					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Ca_V03_00	0,0	22,2	7,33	10,24	7,30	10,0	6,0
Ca_V03_01	1,0	23,4	9,2	10,22	10,80	10,0	5,8
Ca_V03_02	2,0	23,7	9,42	10,21	11,40	10,0	5,8
Ca_V03_03	3,0	24,0	9,55	10,21	11,60	10,0	5,8
Ca_V03_04	4,0	24,2	9,65	10,22	11,70	10,0	5,8
Ca_V03_05	5,0	24,2	9,68	10,22	11,90	10,0	5,8
Ca_V03_06	6,0	24,6	9,69	10,22	12,00	10,0	5,8
Nr.	CSB	Ca ²⁺	Mg ²⁺				
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]				
Ca_V03_00	2.718	106,0	33,0				
Ca_V03_01							
Ca_V03_02	2.694	90,0	30,0				
Ca_V03_03							
Ca_V03_04	2.690	67,0	20,0				
Ca_V03_05							
Ca_V03_06	2.684	60,0	18,0				

Tabelle 13-26: Messdaten Realabwasser, Grünlab1_V21

Versuchs-Nr.:		Grünlab1_V21					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	750	[ml]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,01	[m ²]			
Durchfluss	50	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Grünlab1_V21_00	0	20,5	7,18	14,43	4,62	5	9,3
Grünlab1_V21_01	0,5	21,4	6,54	14,67	0,48	5	8,8
Grünlab1_V21_02	1	22,1	8,14	15,85	0,60	5	9,8
Grünlab1_V21_03	1,5	22,5	7,62	17,39	0,49	5	9,2
Grünlab1_V21_04	2	22,5	7,90	18,59	0,49	5	9,0
Grünlab1_V21_05	2,5	22,4	7,48	20,00	0,46	5	8,9
Grünlab1_V21_06	3	21,8	6,85	21,20	0,56	5	9,1
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	Aceton	Cl ⁻	Zugabe 1 M NaOH		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[ml]		
Grünlab1_V21_00	33.243	13.566,6	2.949,1	6.158	1,2		
Grünlab1_V21_01		10.653,9	3.212,7		5		
Grünlab1_V21_02		7.777,4	2.487,1		7		
Grünlab1_V21_03		5.556,5	2.611,1		8		
Grünlab1_V21_04		3.852,4	2.434,2		12		
Grünlab1_V21_05		2.337,8	1.687,7		9		
Grünlab1_V21_06	23.403	1.376,1	1.426,3	5.524			

Tabelle 13-27: Messdaten Realabwasser, Dyeox01_AS_V01

Versuchs-Nr.:		Dyeox01_AS_V01					
Anodenmaterial	BDD (Ti-Gitter)- HFCVD	V_0	950	[ml]			
Kathodenmaterial	CFC (2x)	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	1000	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Dyeox01_AS_V01_00	0,00	23,1	10	46,0		20	9,2
Dyeox01_AS_V01_01	0,25	23,8	9,33	45,9		20	9,2
Dyeox01_AS_V01_02	0,50	21,6	9,38	45,8		20	9,4
Dyeox01_AS_V01_03	0,75	21,0	9,71	45,9		20	9,5
Dyeox01_AS_V01_04	1,00	20,9	9,79	45,9		20	9,5
Dyeox01_AS_V01_05	1,25	20,9	10,32	46,0		20	9,5
Dyeox01_AS_V01_06	1,50	20,9	10,69	46,5		20	9,5
Dyeox01_AS_V01_07	1,75	20,9	10,99	46,2		20	9,5
Dyeox01_AS_V01_08	2,00	20,9	11,24	46,4		20	9,5
Nr.	CSB	TOC	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺	SAK ₄₃₆	SAK ₅₂₅	SAK ₆₂₀
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Dyeox01_AS_V01_00	801	248,0	389	29.430	279,5	291,5	197,5
Dyeox01_AS_V01_01	264	152,5	131	28.879	49,8	31,1	27,3
Dyeox01_AS_V01_02	132	99,5	59	29.190	32,7	25,8	24,8
Dyeox01_AS_V01_03	88	74,5	31	28.049	27,2	22,9	22,1
Dyeox01_AS_V01_04	98	63,5	13	27.135	28,2	27,1	27
Dyeox01_AS_V01_05	104	55,5	9	27.345	29,3	34,6	34,3
Dyeox01_AS_V01_06	119	50,0	7	26.552	29,2	33,6	34,2
Dyeox01_AS_V01_07	144	45,5	5	27.462	4,7	4	3
Dyeox01_AS_V01_08	135	48,5	4	26.925	1,6	1,1	0,9

Tabelle 13-28: Messdaten Realabwasser, Sol._V04

Versuchs-Nr.:		Sol._V04					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	3500	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	25	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien:	Realabwasser				
Stromdichte	1000 [A/m ²]						
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Sol._V04_00	0,0	21,3	12,62	23,23		20,0	6,6
Sol._V04_01	1,0	24,3	12,62	22,40		20,0	6,6
Sol._V04_02	2,0	24,8	12,55	16,00		20,0	7,2
Sol._V04_03	3,0	24,7	9,67	15,25		20,0	7,2
Sol._V04_04	4,0	24,4	9,18	15,56		20,0	7,2
Sol._V04_05	5,0	24,1	8,99	16,25		20,0	7,2
Sol._V04_06	5,5	24,0	9,05	16,30		20,0	7,3
Nr.	CSB	TOC					
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]					
Sol._V04_00	10.353	2.798,9					
Sol._V04_01	8.021	2.418,9					
Sol._V04_02	5.742	1.827,8					
Sol._V04_03	4.054	1.248,0					
Sol._V04_04	2.610	738,3					
Sol._V04_05	1.375	429,2					
Sol._V04_06	997	297,8					

Tabelle 13-29: Messdaten Realabwässer, KoeLab_V02

Versuchs-Nr.:		KoeLab_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob)	-	V ₀	1000	[ml]		
	HFCVD						
Kathodenmaterial	1.4301		V _{Probe}	9	[ml]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II		Anodenfläche	0,02	[m ²]		
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien:	Realabwasser			
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
KoeLab_V02_00	0,0	24,8	7,33	5,69	5,6	10,0	7,7
KoeLab_V02_01	0,5	25,8	3,20	4,79	1,0	10,0	8,5
KoeLab_V02_02	1,0	24,9	2,21	6,13	1,7	10,0	8,2
KoeLab_V02_03	1,5	24,2	1,96	7,45	4,5	10,0	7,9
KoeLab_V02_04	2,0	24,4	1,90	8,00	7,4	10,0	7,9
KoeLab_V02_05	2,5	25,0	1,89	8,10	10,0	10,0	8,2
KoeLab_V02_06	3,0	25,5	1,93	8,08	11,2	10,0	8,6
KoeLab_V02_07	3,5	25,7	1,95	8,03	12,4	10,0	9,0
KoeLab_V02_08	4,0	26,0	1,96	7,94	13,4	10,0	9,4
KoeLab_V02_09	4,5	26,3	1,97	7,88	16,5	10,0	9,7
KoeLab_V02_10	5,0	25,8	1,97	7,85	18,5	10,0	10,0
KoeLab_V02_11	5,5	25,8	2,08	7,61	19,2	10,0	9,9
KoeLab_V02_12	6,0	25,5	2,10	7,40	19,5	10,0	9,7
Nr.	CSB	DOC	Bisphenol S	Bisphenol A	Cl ⁻		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
KoeLab_V02_00	4.976	1.047,90	992,18	232,01	1.191,00		
KoeLab_V02_01	3.323	721,05	302,24	0,00			
KoeLab_V02_02	2.514	564,00	25,87	0,00	509,00		
KoeLab_V02_03	1.949	418,35	0,33	0,00			
KoeLab_V02_04	1.531	289,05	0,43	0,00	92,00		
KoeLab_V02_05	1.114	198,15	0,15	0,00			
KoeLab_V02_06	891	138,45	0,02	0,00	50,00		
KoeLab_V02_07	807	89,78	0,00	0,00			
KoeLab_V02_08	745	61,88	0,00	0,00	27,00		
KoeLab_V02_09	724	41,70	0,00	0,00			
KoeLab_V02_10	696	37,73	0,00	0,00	6,00		
KoeLab_V02_11	703	35,85	0,00	0,00			
KoeLab_V02_12	745	35,48	0,00	0,00	0,00		

Tabelle 13-30: Messdaten Realabwasser, WA-AOX01_V02

Versuchs-Nr.:		WA-AOX01_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - V ₀	1250	[ml]				
	HFCVD						
Kathodenmaterial	CFC	V _{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien:	Realabwasser			
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
WA-AOX01_V02_00	0,0	24,4	1,87	3,89	8,27	16,6	16,0
WA-AOX01_V02_01	1,0	21,3	1,29	23,62	1,09	20,0	7,6
WA-AOX01_V02_02	2,0	22,1	1,09	25,58	0,65	20,0	7,4
WA-AOX01_V02_03	3,0	22,4	1,12	22,44	1,21	20,0	7,6
WA-AOX01_V02_04	4,0	22,7	1,20	21,13	1,43	20,0	7,9
WA-AOX01_V02_05	5,0	22,5	1,08	23,94	1,84	20,0	7,4
WA-AOX01_V02_06	6,0	22,0	1,09	27,49	3,50	20,0	7,0
WA-AOX01_V02_07	7,0	21,6	1,06	28,48	7,18	20,0	6,6
Nr.	CSB	TOC	AOX	Cl ⁻			
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]			
WA-AOX01_V02_00	22.028	7.874,7	1.042	439,4			
WA-AOX01_V02_01	17.504	6.574,0	742,4	2291			
WA-AOX01_V02_02	12.911	5.091,7	596,9	2815			
WA-AOX01_V02_03	9.118	3.667,7	150,4	1798			
WA-AOX01_V02_04	4.872	2.077,0	105,6	886,9			
WA-AOX01_V02_05	1.592	762,0	69,8	358,6			
WA-AOX01_V02_06	292	170,0	46,7	108,3			
WA-AOX01_V02_07	52	24,7	6,6	40,2			

Tabelle 13-31: Messdaten Realabwasser, AWV_HB_V04

Versuchs-Nr.:		AWV_HB_V04					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - V ₀	7000	[ml]				
	HFCVD						
Kathodenmaterial	1.4301	V _{Probe}	20	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche	0,075	[m ²]			
Durchfluss	500 [l/h]	Chemikalien:	Realabwasser				
Stromdichte	500 [A/m ²]						
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
AWV_HB_V04_00	0,0	21,2	8,46	11,43	6,90	37,5	6,2
AWV_HB_V04_01	1,0	24,1	7,73	10,83	3,30	37,5	6,2
AWV_HB_V04_02	2,0	24,6	7,51	10,92	3,80	37,5	6,1
AWV_HB_V04_03	3,0	24,9	7,54	10,99	4,00	37,5	6,1
AWV_HB_V04_04	4,0	23,5	7,76	11,24	5,80	37,5	6,1
AWV_HB_V04_05	5,0	23,7	8,09	11,35	8,50	37,5	6,1
AWV_HB_V04_06	6,0	25,7	8,21	11,44	9,90	37,5	6,1
AWV_HB_V04_07	7,0	25,0	8,55	11,66	11,10	37,5	6,0
AWV_HB_V04_08	8,0	26,2	8,58	11,64	12,10	37,5	6,1
AWV_HB_V04_09	9,0	25,6	8,71	11,60	13,90	37,5	6,2
AWV_HB_V04_10	10,0	24,2	8,86	11,54	16,20	37,5	6,3
AWV_HB_V04_11	11,0	23,8	9,02	11,52	17,50	37,5	6,3
AWV_HB_V04_12	12,0	23,4	9,21	11,48	17,70	37,5	6,3
AWV_HB_V04_13	13,0	25,9	9,21	11,46	17,90	37,5	6,2
AWV_HB_V04_14	14,0	24,5	9,41	11,60	18,90	37,5	6,0
AWV_HB_V04_15	15,0	24,8	9,45	11,59	17,30	37,5	6,0
AWV_HB_V04_16	16,0	26,0	9,31	11,60	16,70	37,5	6,0
Nr.	CSB	TOC	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
AWV_HB_V04_00	5.559	2.195	910	0,00	207	228,1	172,0
AWV_HB_V04_01	4.541	1.959					
AWV_HB_V04_02	3.811	1.725	1.115	21,69	304		
AWV_HB_V04_03	2.828	1.453					
AWV_HB_V04_04	1.959	1.138	1.141	4,99	641	177,8	172,0
AWV_HB_V04_05	1.420	919					
AWV_HB_V04_06	1.035	670	1.251	1,60	696		
AWV_HB_V04_07	764	454					
AWV_HB_V04_08	630	323	1.089	2,78	674	173,3	143,2
AWV_HB_V04_09	526	242					
AWV_HB_V04_10	430	179	1.055	2,77	685		
AWV_HB_V04_11	455	142					
AWV_HB_V04_12	410	117				92,4	42,0
AWV_HB_V04_13	339	101	1.025	8,05	678		
AWV_HB_V04_14	227	100					
AWV_HB_V04_15	320	88					
AWV_HB_V04_16	309	86	1.140	10,00	629	81,7	40,8

Tabelle 13-32: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PerOx_vx2

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_vx2				
Strahlertyp	ND-Strahler	NNI	V_0	3000	[ml]	
	40/20					
Versuchsaufbau	Photochemische	Chemikalien:	1,4-Dioxan	3,8	[g/l]	
	Versuchsanlage II					
Durchfluss	150	[l/h]		Aceton	2 [g/l]	
				Na ₂ SO ₄	0,667 [g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_vx2_00	0	23,6	6,22	1,08	8,03	22,2
PeroxUV_vx2_01	30	24,0	4,96	1,09	6,16	23,6
PeroxUV_vx2_02	60	24,0	4,49	1,10	0,39	24,8
PeroxUV_vx2_03	90	24,1	5,59	1,11	0,38	24,5
PeroxUV_vx2_04	120	24,3	5,70	1,13	1,76	21,5
PeroxUV_vx2_05	150	24,3	5,44	1,14	1,40	20,9
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_vx2_00		3816,6		750		
PeroxUV_vx2_01		3759,7				
PeroxUV_vx2_02		3634,7				
PeroxUV_vx2_03		3552,6				
PeroxUV_vx2_04		3463,6				
PeroxUV_vx2_05		3448,2				

Tabelle 13-33: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PeroxUV_v05

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_v05				
Strahlertyp	ND-Strahler	NNI	V_0		3000 [ml]	
	40/20					
Versuchsaufbau	Photochemische	Chemikalien:	1,4-Dioxan	7,5	[g/l]	
	Versuchsanlage II					
Durchfluss	150	[l/h]		Aceton	2 [g/l]	
				Na ₂ SO ₄	0,667 [g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_v05_00	0	25,0	5,67	1,02	9,44	99,9
PeroxUV_v05_01	30	25,1	3,84	1,10	3,18	114,6
PeroxUV_v05_02	60	25,4	3,47	1,21	2,99	119,3
PeroxUV_v05_03	90	25,0	3,29	1,31	3,21	125,8
PeroxUV_v05_04	120	25,0	3,46	1,41	3,06	127,0
PeroxUV_v05_05	150	25,2	3,82	1,50	2,98	136,0
PeroxUV_v05_06	180	25,1	3,03	1,58	3,07	139,8
PeroxUV_v05_07	210	25,1	3,43	1,66	3,90	176,0
PeroxUV_v05_08	240	25,3	3,74	1,75	3,59	170,4
PeroxUV_v05_09	270	25,3	3,63	1,83	3,62	183,2
PeroxUV_v05_10	300	25,2	3,84	1,91	3,93	187,8
PeroxUV_v05_11	330	25,0	3,17	1,98	4,21	193,2
PeroxUV_v05_12	360	25,0	3,61	2,05	4,06	190,8
PeroxUV_v05_13	390	24,9	3,21	2,11	4,04	188,2
PeroxUV_v05_14	420	24,5	3,43	2,18	3,60	177,8
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_v05_00	20.010	7.125,1	910	1.000		
PeroxUV_v05_01		6.131,1	1.058	888		
PeroxUV_v05_02		5.100,5	1.044	666		
PeroxUV_v05_03		4.304,2	1.037	333		
PeroxUV_v05_04	19.140	3.585,5	1.017	444		
PeroxUV_v05_05		3.138,9	1.068	555		
PeroxUV_v05_06		2.733,4	1.081	444		
PeroxUV_v05_07		2.355,3	1.487	999		
PeroxUV_v05_08	16.878	1.981,9	1.395	333		
PeroxUV_v05_09		1.715,5	1.401	444		
PeroxUV_v05_10		1.471,0	1.501	333		
PeroxUV_v05_11		1.290,3	1.480	333		
PeroxUV_v05_12	16.443	1.123,1	1.404	222		
PeroxUV_v05_13		992,1	1.402	333		
PeroxUV_v05_14	15.747	885,9	1.250	111		

Tabelle 13-34: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PeroxUV_v08

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_v08				
Strahlertyp	MD-Strahler TQ150	V_0			3000	[ml]
Versuchsaufbau	Photochemische Versuchsanlage II	Chemikalien:	1,4-Dioxan	8,4		[g/l]
Durchfluss	150	[l/h]	Aceton	2		[g/l]
			Na ₂ SO ₄	0,667		[g/l]
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_v08_00	0	15,4	5,14	1,053	8	96,1
PeroxUV_v08_01	30	19,5	3,73	1,178	3	103,2
PeroxUV_v08_02	60	20,1	3,46	1,308	14	115,8
PeroxUV_v08_03	90	22,8	3,26	1,401	3	131,4
PeroxUV_v08_04	120	23,0	3,16	1,503	10	144,2
PeroxUV_v08_05	150	23,0	3,15	1,606	12	162,0
PeroxUV_v08_06	180	22,8	2,99	1,702	10	174,6
PeroxUV_v08_07	210	23,5	3,24	1,798	13	218,2
PeroxUV_v08_08	240	23,5	3,54	1,894	10	229,6
PeroxUV_v08_09	270	23,5	2,84	1,989	12	257,8
PeroxUV_v08_10	300	23,5	2,96	2,071	12	272,2
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_v08_00	23.644	8.146,6	813	900		
PeroxUV_v08_01		6.594,9	825	666		
PeroxUV_v08_02		5.202,3	802	666		
PeroxUV_v08_03		4.165,2	917	777		
PeroxUV_v08_04		3.428,7	899	666		
PeroxUV_v08_05		2.935,6	905	555		
PeroxUV_v08_06		2.236,3	931	555		
PeroxUV_v08_07		1.702,4	1.317	1.110		
PeroxUV_v08_08		1.336,2	1.285	555		
PeroxUV_v08_09		1.096,6	1.378	666		
PeroxUV_v08_10	17.400	857,0	1.324	444		

Tabelle 13-35: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PeroxUV_v12

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_v12				
Strahlertyp	ND-Strahler	NNI	V_0		3000	[ml]
	40/20					
Versuchsaufbau	Photochemische	Chemikalien:	1,4-Dioxan	7,5		[g/l]
	Versuchsanlage II					
Durchfluss	150	[l/h]		Aceton	2	[g/l]
				Na ₂ SO ₄	0,667	[g/l]
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_v12_00	0	24,1	6,09	1,05	0,85	95,0
PeroxUV_v12_01	30	25,2	3,68	1,13	0,78	100,8
PeroxUV_v12_02	60	24,6	3,34	1,23	0,93	104,5
PeroxUV_v12_03	90	25,0	3,18	1,30	0,96	103,6
PeroxUV_v12_04	120	25,0	3,07	1,38	0,98	111,8
PeroxUV_v12_05	150	25,0	2,97	1,46	0,98	118,1
PeroxUV_v12_06	180	24,8	2,90	1,52	0,96	123,1
PeroxUV_v12_07	210	24,7	2,85	1,59	0,92	127,1
PeroxUV_v12_08	240	25,0	2,79	1,65	1,01	133,5
PeroxUV_v12_09	270	25,0	2,75	1,71	1,03	136,7
PeroxUV_v12_10	300	25,1	2,72	1,76	1,04	146,4
PeroxUV_v12_11	330	25,1	2,70	1,81	1,03	149,3
PeroxUV_v12_12	360	25,1	2,68	1,86	1,03	152,4
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_v12_00	16.878	7.231,3	834	900		
PeroxUV_v12_01		6.099,2	821	555		
PeroxUV_v12_02		5.234,8	839	555		
PeroxUV_v12_03		4.505,5	753	333		
PeroxUV_v12_04	16.530	3.997,1	812	444		
PeroxUV_v12_05		3.613,4	854	444		
PeroxUV_v12_06		3.012,3	865	333		
PeroxUV_v12_07		2.710,6	878	333		
PeroxUV_v12_08	15.486	2.428,9	913	333		
PeroxUV_v12_09		2.162,3	863	222		
PeroxUV_v12_10		1.970,5	922	333		
PeroxUV_v12_11		1.825,5	910	222		
PeroxUV_v12_12	14.790	1.635,5	901	222		

Tabelle 13-36: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PeroxUV_v13

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_v13				
Strahlertyp	ND-Strahler	NNI	V_0		3000 [ml]	
	40/20					
Versuchsaufbau	Photochemische	Chemikalien:	1,4-Dioxan	7,5	[g/l]	
	Versuchsanlage II					
Durchfluss	150	[l/h]		Aceton	2 [g/l]	
				Na ₂ SO ₄	0,667 [g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_v13_00	0	24,6	5,15	1,09	7,73	97,1
PeroxUV_v13_01	30	24,9	3,73	1,16	1,15	80,9
PeroxUV_v13_02	60	24,9	3,49	1,21	1,15	70,0
PeroxUV_v13_03	90	24,9	3,38	1,24	1,14	64,7
PeroxUV_v13_04	120	24,9	3,31	1,27	1,13	60,9
PeroxUV_v13_05	120	24,9	3,31	1,27	1,13	90,0
PeroxUV_v13_06	150	25,1	3,21	1,32	1,13	83,3
PeroxUV_v13_07	180	25,1	3,14	1,36	1,13	76,3
PeroxUV_v13_08	210	25,1	3,10	1,39	1,15	71,8
PeroxUV_v13_09	240	25,1	3,06	1,41	1,15	69,3
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_v13_00	16.704	7.316,1	842	900		
PeroxUV_v13_01		6.635,5	455			
PeroxUV_v13_02		6.175,3	207			
PeroxUV_v13_03		5.871,1	75			
PeroxUV_v13_04	16.948	5.696,1	30			
PeroxUV_v13_05	16.948	5.696,1	480	666		
PeroxUV_v13_06		4.977,9	337			
PeroxUV_v13_07		4.606,5	203			
PeroxUV_v13_08		4.510,0	76			
PeroxUV_v13_09	15.521	4.296,7	43	900		

Tabelle 13-37: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, PeroxUV_v14

Versuchs-Nr.:		PeroxUV_v14				
Strahlertyp	ND-Strahler	NNI	V_0		3000 [ml]	
	40/20					
Versuchsaufbau	Photochemische	Chemikalien:	1,4-	7,5	[g/l]	
	Versuchsanlage II		Dioxan			
Durchfluss	150	[l/h]	Aceton	2	[g/l]	
			Na ₂ SO ₄	0,667	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
PeroxUV_v14_00	0	23,9	5,53	1,06	36,34	96,6
PeroxUV_v14_01	30	25,0	4,46	1,07	33,72	93,4
PeroxUV_v14_02	60	24,9	4,11	1,08	33,49	95,6
PeroxUV_v14_03	90	24,8	3,89	1,10	33,48	92,3
PeroxUV_v14_04	120	24,4	3,73	1,16	33,07	94,2
PeroxUV_v14_05	150	24,9	3,60	1,14	32,91	92,1
PeroxUV_v14_06	180	25,0	3,50	1,16	32,72	92,6
PeroxUV_v14_07	210	25,0	3,40	1,19	32,45	91,8
PeroxUV_v14_08	240	25,0	3,32	1,22	32,38	93,9
PeroxUV_v14_09	270	25,0	3,27	1,25	32,44	90,6
PeroxUV_v14_10	300	25,1	3,20	1,27	32,22	87,8
PeroxUV_v14_11	330	25,2	3,14	1,31	31,84	90,2
PeroxUV_v14_12	360	24,9	3,10	1,34	31,93	87,0
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
PeroxUV_v14_00	16.878	7.271,1	838	900		
PeroxUV_v14_01		6.897,9	788	0		
PeroxUV_v14_02		6.606,8	837	111		
PeroxUV_v14_03		6.367,4	785	0		
PeroxUV_v14_04	16.078	6.202,0	843	111		
PeroxUV_v14_05		5.804,8	802	0		
PeroxUV_v14_06		5.615,3	861	111		
PeroxUV_v14_07		5.316,2	819	0		
PeroxUV_v14_08	15.312	4.973,4	880	111		
PeroxUV_v14_09		4.653,3	836	0		
PeroxUV_v14_10		4.405,9	793	0		
PeroxUV_v14_11		4.159,7	856	111		
PeroxUV_v14_12	14.755	3.807,8	813	0		

Tabelle 13-38: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, INV-V05

Versuchs-Nr.:		INV_V05				
Strahlertyp	MD-Strahler TQ150	V ₀		750	[ml]	
Versuchsaufbau	Photochemische Versuchsanlage I	Chemikalien:	Realabwasser			
Nr.	t [min]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	SAK ₂₅₄ [1/m]
unbehandelt		19,4	3,52			
INV_V05_00	0	22,60	3,70		1,2	
INV_V05_01	15	21,10	3,00		0,0	
INV_V05_02	30	19,50	2,76		0,0	
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]	1,4-Dioxan [mg/l]	H ₂ O ₂ - Messung [mg/l]	H ₂ O ₂ -Dosierung [mg/l]		
unbehandelt		614,68				
INV_V05_00		465,53		11.100		
INV_V05_01		369,09		11.100		
INV_V05_02		258,98				

Tabelle 13-39: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, INV-V06

Versuchs-Nr.:		INV_V06				
Strahlertyp:	MD-Strahler TQ150	V ₀		750	[ml]	
Versuchsaufbau	Photochemische Versuchsanlage I	Chemikalien:	Realabwasser			
Nr.	t [min]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	SAK ₂₅₄ [1/m]
INV_V06_00		22,60	3,48		1,7	
INV_V06_01		17,60	3,41		0,0	
INV_V06_02		16,50	3,36		0,0	
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]	1,4-Dioxan [mg/l]	H ₂ O ₂ - Messung [mg/l]	H ₂ O ₂ -Dosierung [mg/l]		
INV_V06_00		552,48				
INV_V06_01		479,15				
INV_V06_02		475,04				

Tabelle 13-40: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, INV-V10

Versuchs-Nr.:		INV_V10				
Strahlertyp	MD-Strahler TQ150	V ₀			750	[ml]
Versuchsaufbau	Photochemische Versuchsanlage I	Chemikalien:	Realabwasser			
		Fe ³⁺			0,07	[g/l]
		(als FeCl ₃)				
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[min]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
unbehandelt	0	22,4	3,48		1,5	
INV_V10_00	0	23,00	2,90		0,0	
INV_V10_01	5	23,90	2,71		0,0	
INV_V10_02	10	24,60	2,62		0,0	
INV_V10_03	15	24,30	2,55		0,0	
INV_V10_04	20	23,70	2,49		0,0	
INV_V10_05	25	23,00	2,42		0,0	
INV_V10_06	30	22,60	2,38		0,0	
Nr.	CSB	1,4-Dioxan	H ₂ O ₂ - Messung	H ₂ O ₂ -Dosierung		
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		
unbehandelt	31.668	614,68				
INV_V10_00		354,59		11.100		
INV_V10_01		338,15		11.100		
INV_V10_02		254,42		11.100		
INV_V10_03	24.151	175,95		11.100		
INV_V10_04		88,75		11.100		
INV_V10_05		48,50		11.100		
INV_V10_06	16.286	24,36				

Tabelle 13-41: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, INV-V22

Versuchs-Nr.:		INV_V22				
Strahlertyp	MD-Strahler TQ150	V_0		750	[ml]	
Versuchsaufbau	Photochemische Versuchsanlage I	Chemikalien:	Realabwasser			
		Fe^{3+} (als $FeCl_3$)		0,007	[g/l]	
Nr.	t [min]	T [°C]	pH [-]	σ [mS/cm]	DO [mg/l]	SAK ₂₅₄ [1/m]
unbehandelt	0	22,30	3,72		0,2	
INV_V22_00	0	22,50	3,53		0,2	
INV_V22_01	30	20,70	2,88		0,2	
INV_V22_02	60	20,60	2,64		0,2	
INV_V22_03	90	20,00	2,63		0,2	
INV_V22_04	120	18,60	2,62		0,2	
Nr.	CSB [mg O ₂ /l]	1,4-Dioxan [mg/l]	H ₂ O ₂ - Messung [mg/l]	H ₂ O ₂ -Dosierung [mg/l]		
unbehandelt	17.017	536,38				
INV_V22_00		473,97	5.350	5.550		
INV_V22_01		219,55	7.300	5.550		
INV_V22_02		86,02	3.450			
INV_V22_03		45,71	456			
INV_V22_04	10.614	38,15	0			

Tabelle 13-42: Messdaten AOP-Verfahrensvergleich, TyrOx_V02

Versuchs-Nr.:		TyrOx_V02				
Ozongenerator	Sorbios GSF 025.2	V_0		1500	[ml]	
Versuchsaufbau	Versuchsanlage	Chemikalien: Realabwasser				
Ozonierung						
Ozonkonzentration Gasstrom	12	[g/Nl]				
Gasvolumenstrom	200	[Nl/h]				
Nr.	t	T	pH	σ	DO	SAK ₂₅₄
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[1/m]
TyrOx_V02_00	0,0	17,2	6,67			6.900
TyrOx_V02_01	0,5	18,9	6,58			7.640
TyrOx_V02_02	1,0	20,3	6,52			7.610
TyrOx_V02_03	1,5	21,2	6,47			7.130
TyrOx_V02_04	2,0	22,2	6,41			7.060
TyrOx_V02_05	2,5	23	6,36			5.570
TyrOx_V02_06	3,0	23,2	6,33			3.410
TyrOx_V02_07	3,5	22,8	6,31			2.780
TyrOx_V02_08	4,0	22	6,31			2.400
TyrOx_V02_09	4,5	21,6	6,31			2.240
Nr.	CSB	TOC	Phenolindex			
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]			
TyrOx_V02_00	159.036	66.340	1.509,0			
TyrOx_V02_01	159.732	65.390	1.193,0			
TyrOx_V02_02	159.036	66.890	901,7			
TyrOx_V02_03	156.948	62.220	610,6			
TyrOx_V02_04	155.904	63.000	296,8			
TyrOx_V02_05	155.904	62.490	61,1			
TyrOx_V02_06	158.340	63.160	13,1			
TyrOx_V02_07	157.298	62.160	6,6			
TyrOx_V02_08	155.208	49.490	5,3			
TyrOx_V02_09	154.512	63.880	4,3			

Tabelle 13-43: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V8_1

Versuchs-Nr.:		H2O2_V8_1						
Anodenmaterial	IrO ₂	V ₀				1100	[ml]	
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/ CFC	V _{Probe}				5	[ml]	
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ I	Elektrodenfläche				0,01	[m ²]	
Durchfluss	200 [l/h]	Geometrie RVC				80 x 60 x 40	[mm]	
Stromdichte	50 [A/m ²]	Porendichte RVC				100	[ppi]	
Begasung O ₂ ,rein	200 [NI/h]	Membran				FumaSep FKB		
		Chemikalien:				Na ₂ SO ₄ 7,1	[g/l]	
Nr.	t [h]	T _{Analyt} [°C]	pH _{Analyt} [-]	T _{Katholyt} [°C]	pH _{Katholyt} [-]	I [A]	U [V]	H ₂ O ₂ [mg/l]
H2O2_V8_1_00	0	25,7	5,0	25,4	9,6	0,5	3,1	0,0
H2O2_V8_1_01	0,25	25,2	2,9	24,8	10,5	0,5	3,8	39,0
H2O2_V8_1_02	0,5	24,9	2,9	24,7	10,0	0,5	3,9	74,9
H2O2_V8_1_03	0,75	24,9	2,4	24,2	10,4	0,5	4	101,9
H2O2_V8_1_04	1	24,9	2,4	24,7	10,4	0,5	3,8	132,5
H2O2_V8_1_05	1,25	25,0	1,2	24,9	10,2	0,5	3,6	159,1
H2O2_V8_1_06	1,5	25,1	2,1	25,1	10,4	0,5	3,5	181,8
H2O2_V8_1_07	1,75	25,2	2,0	25,3	9,9	0,5	3,8	218,9
H2O2_V8_1_08	2	25,4	2,0	25,5	9,1	0,5	3,6	233,9

Tabelle 13-44: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V8_3

Versuchs-Nr.:		H2O2_V8_3						
Anodenmaterial	IrO ₂	V ₀				1200	[ml]	
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/ CFC	V _{Probe}				5	[ml]	
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ I	Elektrodenfläche				0,01	[m ²]	
Durchfluss	200 [l/h]	Geometrie RVC				80 x 60 x 40	[mm]	
Stromdichte	50 [A/m ²]	Porendichte RVC				100	[ppi]	
Begasung Luft	200 [NI/h]	Membran				FumaSep FKB		
		Chemikalien:				Na ₂ SO ₄ 7,1	[g/l]	
Nr.	t [h]	T _{Analyt} [°C]	pH _{Analyt} [-]	T _{Katholyt} [°C]	pH _{Katholyt} [-]	I [A]	U [V]	H ₂ O ₂ [mg/l]
H2O2_V8_3_00	0	26,1	3,2	25,6	8,2	0,5	4,1	0,0
H2O2_V8_3_01	0,25	26,1	2,6	25,6	10,6	0,5	4,2	27,5
H2O2_V8_3_02	0,5	26,1	2,4	26,0	10,4	0,5	3,8	47,9
H2O2_V8_3_03	0,75	25,9	2,2	25,5	9,9	0,5	4	69,2
H2O2_V8_3_04	1	26,0	2,2	25,5	9,1	0,5	4,1	80,8
H2O2_V8_3_05	1,25	25,9	2,1	25,4	10,1	0,5	3,7	100,5
H2O2_V8_3_06	1,5	26,0	2,1	25,6	9,8	0,5	3,8	114,8
H2O2_V8_3_07	1,75	26,0	2,0	25,5	9,9	0,5	4	126,8
H2O2_V8_3_08	2	26,0	1,9	25,5	9,5	0,5	3,9	146,8

Tabelle 13-45: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V11

Versuchs-Nr.:		H2O2_V11						
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD							
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/CFC							
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ II	Elektrodenfläche		0,01		[m ²]		
Durchfluss	25 - 50 [l/h]	Geometrie RVC		160 x 60 x 40		[mm]		
Stromdichte	20 -100 [A/m ²]	Porendichte RVC		80		[ppi]		
Begasung O ₂ ,rein	600 [NI/h]	Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1		[g/l]		
Nr.	t [min]	T [°C]	pH [-]	V [l/h]	DO [mg/l]	I [A]	U [V]	H ₂ O ₂ [mg/l]
H2O2_V12_1,1	3	25	7,69	25	31,5	0,2	3,2	5,65
H2O2_V12_1,2	6	25	7,61	25	28,8	0,2	3,2	5,27
H2O2_V12_1,3	9	25	7,61	25	28,8	0,2	3,2	5,63
H2O2_V12_2,1	3	25	7,16	25	29,3	0,5	3,9	10,8
H2O2_V12_2,2	6	25	7,18	25	29,6	0,5	4	10,94
H2O2_V12_2,3	9	25	7,18	25	28,6	0,5	3,8	10,93
H2O2_V12_3,1	3	25	7,12	25	26,9	1	5,4	12,59
H2O2_V12_3,2	6	25	6,85	25	26,5	1	5,4	12,34
H2O2_V12_3,3	9	25	7,05	25	26,7	1	5,4	11,66
H2O2_V12_4,1	3	25	7,14	25	28,2	1,5	5,4	13,22
H2O2_V12_4,2	6	25	7,32	25	29,9	1,5	6,6	12,14
H2O2_V12_4,3	9	25	7,32	25	29,8	1,5	6,5	13,63
H2O2_V12_5,1	3	25	7,2	25	29,2	2	7,4	18,37
H2O2_V12_5,2	6	25	7,3	25	28,3	2	7,4	14,1
H2O2_V12_5,3	9	25	7,2	25	28,2	2	7,7	13,46
H2O2_V12_6,1	3	25	7,16	25	29,9	2,5	8,4	12,84
H2O2_V12_6,2	6	25	7,27	25	31,0	2,5	8,4	15,07
H2O2_V12_6,3	9	25	7,43	25	31,8	2,5	8,3	13,28
H2O2_V12_7,1	3	25	7,84	25	29,0	3	9,1	10,67
H2O2_V12_7,2	6	25	7,72	25	29,2	3	9,1	10,84
H2O2_V12_7,3	9	25	7,72	25	29,2	3	9,1	14
H2O2_V12_8,1	3	25	7,09	50	30,0	0,2	3,2	3,5
H2O2_V12_8,2	6	25	7,19	50	31,8	0,2	3,2	3,32
H2O2_V12_8,3	9	25	7,19	50	32,5	0,2	3,2	3,58
H2O2_V12_9,1	3	25	7,02	50	30,1	0,5	3,9	7,01
H2O2_V12_9,2	6	25	7,06	50	29,4	0,5	4	6,77
H2O2_V12_9,3	9	25	7,35	50	27,6	0,5	3,8	6,24

Tabelle 13-46: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V12

Versuchs-Nr.:		H2O2_V12						
Anodenmaterial		BDD (Niob) - HFCVD						
Kathodenmaterial		RVC/Kohlenstofffilz/CFC						
Versuchsaufbau		Insitu H ₂ O ₂ II		Elektrodenfläche		0,01 [m ²]		
Durchfluss		9,4 - 50 [l/h]		Geometrie RVC		160 x 60 x 15 [mm]		
Stromdichte		20 -100 [A/m ²]		Porendichte RVC		80 [ppi]		
Begasung O ₂ ,rein		600 [NI/h]		Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]		
Nr.	t	T	pH	V	DO	I	U	H ₂ O ₂
	[min]	[°C]	[-]	[l/h]	[mg/l]	[A]	[V]	[mg/l]
H2O2_V12_1,1	3	25	7,17	9,4	25,8	0,2	3,1	9,74
H2O2_V12_1,2	6	25	7,17	9,4	26,1	0,2	3,1	10,11
H2O2_V12_1,3	9	25	7,17	9,4	26,0	0,2	3,1	10,22
H2O2_V12_2,1	3	25	7,79	9,4	26,7	0,5	4	20,4
H2O2_V12_2,2	6	25	7,78	9,4	26,8	0,5	3,9	19,24
H2O2_V12_2,3	9	25	7,79	9,4	26,4	0,5	3,8	19,8
H2O2_V12_3,1	3	25	7,59	9,4	27,1	1	5	22,66
H2O2_V12_3,2	6	25	7,55	9,4	27,4	1	4,8	23,97
H2O2_V12_3,3	9	25	7,58	9,4	27,3	1	4,8	23,03
H2O2_V12_4,1	3	25	7,7	25	29,6	0,2	2,9	4,55
H2O2_V12_4,2	6	25	7,62	25	30,1	0,2	3	4,91
H2O2_V12_4,3	9	25	7,62	25	30,0	0,2	3	5,04
H2O2_V12_5,1	3	25	7,39	25	29,1	0,5	3,7	10,15
H2O2_V12_5,2	6	25	7,59	25	29,0	0,5	3,7	10,52
H2O2_V12_5,3	9	25	7,47	25	28,0	0,5	3,7	9,92
H2O2_V12_6,1	3	25	7,58	25	26,2	1	4,8	16,14
H2O2_V12_6,2	6	25	7,56	25	27,9	1	4,2	15,67
H2O2_V12_6,3	9	25	7,58	25	27,9	1	4,6	14,46
H2O2_V12_7,1	3	25	7,45	50	32,6	0,2	2,9	2,95
H2O2_V12_7,2	6	25	7,12	50	30,1	0,2	2,9	2,77
H2O2_V12_7,3	9	25	7,1	50	31,4	0,2	3	2,66
H2O2_V12_8,1	3	25	7,18	50	30,9	0,5	3,6	5,34
H2O2_V12_8,2	6	25	7,26	50	30,7	0,5	3,6	5,26
H2O2_V12_8,3	9	25	7,15	50	31,0	0,5	3,6	5,44
H2O2_V12_9,1	3	25	7,09	50	30,2	1	4,7	9,17
H2O2_V12_9,2	6	25	7,09	50	30,2	1	4,7	9,01
H2O2_V12_9,3	9	25	7,16	50	30,9	1	4,7	8,75
H2O2_V12_10,1	3	25	7,12	9,4	29,0	1,5	5,5	20,92
H2O2_V12_10,2	6	25	7,21	9,4	30,4	1,5	5,3	20,19
H2O2_V12_10,3	9	25	7,2	9,4	30,5	1,5	5,2	21,02
H2O2_V12_11,1	3	25	7,47	25	29,4	1,5	5,3	17,03
H2O2_V12_11,2	6	25	7,48	25	29,5	1,5	5,3	16,78
H2O2_V12_11,3	9	25	7,58	25	28,9	1,5	5,4	16,53

Tabelle 13-47: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V14_1

Versuchs-Nr.:	H2O2_V14_1								
Anodenmaterial	IrO ₂								
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss	25	[l/h]		Geometrie RVC		160 x 60 x 15 [mm]			
Stromdichte	50 - 150	[A/m ²]		Porendichte		100 [ppi]			
	RVC								
Begasung O ₂ ,rein	600	[NI/h]		Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]			
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse		
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
H2O2_V14_1,1	3	20,0	7,7	35,9	1	3,2	9,3	23,6	11,66
H2O2_V14_1,2	6	20,0	7,9	36,1	1	3,2	8,3	21,7	12,59
H2O2_V14_1,3	9	20,0	8,0	36,5	1	3,2	10,1	21,4	12,70
H2O2_V14_2,1	3	20,0	7,6	36,3	1,5	4,1	8,8	16,2	22,75
H2O2_V14_2,2	6	20,0	7,6	36,4	1,5	4,1	8,3	16,4	22,78
H2O2_V14_2,3	9	20,0	7,7	36,3	1,5	4,1	8,3	16,4	23,73
H2O2_V14_3,1	3	19,3	7,9	36,9	2	4,7	5,4	15,2	24,54
H2O2_V14_3,2	6	19,3	8,0	36,7	2	4,7	9,4	15,1	18,77
H2O2_V14_3,3	9	19,1	8,0	36,8	2	4,3	9,0	15,1	23,57

Tabelle 13-48: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V14_2

Versuchs-Nr.:	H2O2_V14_2								
Anodenmaterial	IrO ₂								
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss	25	[l/h]		Geometrie RVC		160 x 60 x 8 [mm]			
Stromdichte	50 - 150	[A/m ²]		Porendichte RVC		100 [ppi]			
Begasung O ₂ ,rein	600	[NI/h]		Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]			
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse		
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
H2O2_V14_7,1	3	18,1	7,5	39,8	1	3,2	7,6	25,0	13,76
H2O2_V14_7,2	6	18,2	7,6	39,8	1	3,1	8,2	22,2	14,21
H2O2_V14_7,3	9	18,2	7,6	39,6	1	3,1	8,1	22,1	15,04
H2O2_V14_8,1	3	18,2	7,3	39,1	1,5	3,9	9,2	17,1	22,09
H2O2_V14_8,2	6	18,1	7,4	39,4	1,5	3,9	8,3	17,4	23,78
H2O2_V14_8,3	9	18,1	7,4	39,4	1,5	3,9	9,1	17,5	19,71
H2O2_V14_9,1	3	18,2	7,5	39,2	2	4,5	8,6	14,6	26,69
H2O2_V14_9,2	6	18,2	7,6	39,0	2	4,5	8,5	14,6	21,81
H2O2_V14_9,3	9	18,2	7,4	38,3	2	4,5	8,3	14,3	24,88

Tabelle 13-49: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V14_3

Versuchs-Nr.:	H2O2_V14_3								
Anodenmaterial	IrO ₂								
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss	25 [l/h]		Geometrie RVC		120 x 60 x 15 [mm]				
Stromdichte	50 - 150 [A/m ²]		Porendichte RVC		100 [ppi]				
Begasung O ₂ ,rein	600 [NI/h]		Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]				
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse		
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
H2O2_V14_10,1	3	21,0	7,1	36,7	1	3,3	5,2	17,9	15,07
H2O2_V14_10,2	6	21,3	7,0	36,2	1	3,3	9,6	16,8	16,17
H2O2_V14_10,3	9	21,3	7,1	36,3	1	3,3	9,6	16,6	16,02
H2O2_V14_11,1	3	20,3	7,2	37,4	1,5	4,1	6,8	14,6	26,62
H2O2_V14_11,2	6	20,2	7,3	37,6	1,5	4,1	9,1	14,6	22,20
H2O2_V14_11,3	9	20,1	7,5	37,7	1,5	4,2	8,5	14,8	19,30
H2O2_V14_12,1	3	19,3	7,9	37,9	2	4,8	6,8	14,0	18,29
H2O2_V14_12,2	6	19,3	7,9	38,1	2	4,8	5,4	14,2	21,82
H2O2_V14_12,3	9	19,2	7,9	38,2	2	4,8	8,7	14,3	18,98

Tabelle 13-50: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V14_4

Versuchs-Nr.:	H2O2_V14_4								
Anodenmaterial	IrO ₂								
Kathodenmaterial	RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau	Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss	25 [l/h]		Geometrie RVC		120 x 60 x 8 [mm]				
Stromdichte	50 - 150 [A/m ²]		Porendichte RVC		100 [ppi]				
Begasung O ₂ ,rein	600 [NI/h]		Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]				
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse		
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]
H2O2_V14_13,1	3	20,0	7,8	36,9	1	3,3	8,2	20,4	13,09
H2O2_V14_13,2	6	20,7	7,5	36,8	1	3,3	8,9	19,8	13,23
H2O2_V14_13,3	9	20,8	7,6	36,7	1	3,3	9,0	19,7	13,12
H2O2_V14_14,1	3	20,7	7,6	36,8	1,5	4,0	6,9	16,8	19,22
H2O2_V14_14,2	6	19,7	7,6	36,9	1,5	4,1	7,8	17,4	19,07
H2O2_V14_14,3	9	20,6	7,7	37,0	1,5	4,0	6,3	17,8	18,09
H2O2_V14_15,1	3	20,2	7,4	37,1	2	4,2	7,3	15,0	18,12
H2O2_V14_15,2	6	20,1	7,4	37,3	2	4,2	8,4	15,3	18,63
H2O2_V14_15,3	9	20,1	7,5	32,5	2	4,2	8,4	15,9	14,78

Tabelle 13-51: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V15_1

Versuchs-Nr.:		H2O2_V15_1								
Anodenmaterial		IrO ₂								
Kathodenmaterial		RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau		Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss		25 [l/h]			Geometrie RVC		160 x 60 x 15 [mm]			
Stromdichte		50 - 150 [A/m ²]			Porendichte RVC		200 [ppi]			
Begasung O ₂ ,rein		600 [NI/h]			Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]			
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse			
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂	
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]	
H2O2_V15_9,1	3	20,7	7,9	35,6	1,5	4,0	9,1	11,3	18,92	
H2O2_V15_9,2	6	20,7	7,9	34,5	1,5	4,0	6,7	11,4	17,64	
H2O2_V15_9,3	9	20,8	7,8	34,0	1,5	4,0	7,7	10,5	16,76	
H2O2_V15_10,1	3	21,0	7,5	33,4	1	3,2	5,7	13,2	19,10	
H2O2_V15_10,2	6	21,0	7,5	32,8	1	3,1	9,3	12,7	19,24	
H2O2_V15_10,3	9	21,0	7,4	32,7	1	3,1	9,5	12,9	18,92	
H2O2_V15_14,1	3	21,6	7,1	33,2	0,5	2,1	9,7	19,3	12,08	
H2O2_V15_14,2	6	21,5	7,3	33,3	0,5	2,1	7,9	19,2	12,46	
H2O2_V15_14,3	9	21,5	7,5	33,5	0,5	2,1	5,8	19,4	12,83	

Tabelle 13-52: Messdaten Insitu H₂O₂, H2O2_V15_2

Versuchs-Nr.:		H2O2_V15_2								
Anodenmaterial		IrO ₂								
Kathodenmaterial		RVC/Kohlenstofffilz/CFC								
Versuchsaufbau		Insitu H ₂ O ₂ II			Elektrodenfläche		0,01 [m ²]			
Durchfluss		25 [l/h]			Geometrie RVC		160 x 60 x 15 [mm]			
Stromdichte		50 - 150 [A/m ²]			Porendichte RVC		300 [ppi]			
Begasung O ₂ ,rein		600 [NI/h]			Chemikalien:		Na ₂ SO ₄ 7,1 [g/l]			
		Vorlagebehälter					Nach Elektrolyse			
Nr.	t	T	pH	DO	I	U	pH	DO	H ₂ O ₂	
	[min]	[°C]	[-]	[mg/l]	[A]	[V]	[-]	[mg/l]	[mg/l]	
H2O2_V15_16,1	3	21,1	7,0	33,9	1	3,1	4,2	14,9	15,37	
H2O2_V15_16,2	6	21,1	7,2	34,0	1	3,1	9,8	14,1	15,02	
H2O2_V15_16,3	9	21,0	7,4	33,9	1	3,1	7,6	14,5	15,35	
H2O2_V15_17,1	3	21,1	7,7	33,6	1,5	4,0	4,2	13,4	8,77	
H2O2_V15_17,2	6	21,1	7,9	32,2	1,5	4,0	4,5	13,5	8,61	
H2O2_V15_17,3	9	21,2	7,9	32,2	1,5	4,0	8,3	13,5	8,47	
H2O2_V15_18,1	3	21,8	7,5	35,0	0,5	2,1	7,8	20,6	12,65	
H2O2_V15_18,2	6	21,9	7,4	35,1	0,5	2,1	8,9	20,3	13,13	
H2O2_V15_18,3	9	21,9	7,3	35,2	0,5	2,1	9,5	20,3	12,92	

Anhang B: Prozesskonfiguration: Zellkonstruktion und Scale-up

Tabelle 13-53: Messdaten Zellwiderstand, U-I_V01

Versuchs-Nr.:		U-I_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V ₀		3000	[ml]		
Kathodenmaterial	CFC	Elektrodenabstand		3	[mm]		
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Elektrodenfläche		0,02	[m ²]		
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien:	Na ₂ SO ₄				
Temperatur _{Start}	25 [°C]						
		1 [mS/cm]		5 [mS/cm]		20 [mS/cm]	
		I	U	I	U	I	U
		[A]	[V]	[A]	[V]	[A]	[V]
		0,80	6,27	0,80	4,50	2,00	4,60
		1,03	6,90	1,00	4,65	4,00	5,25
		1,60	8,13	2,00	5,45	6,00	5,80
		2,00	9,60	3,00	6,25	8,00	6,40
		2,50	10,90	4,05	7,10	10,00	6,90
		3,00	12,13	5,00	7,90	12,00	7,40
		3,50	13,05	6,00	8,60	14,00	7,85
		4,00	14,57	7,00	9,40	16,00	8,35
		4,47	15,67	8,00	10,10	18,00	8,75
				9,05	10,80	20,00	9,25
				10,00	11,40	22,00	9,65
				11,00	12,05	24,00	10,10
				12,00	12,75	26,00	10,55
				13,00	13,35	28,00	10,95
				14,00	13,95	30,00	11,35
				15,00	14,55	32,00	11,75
				16,00	15,15	34,00	12,15
				17,00	15,75	36,00	12,55
						38,00	12,95

Tabelle 13-54: Messdaten Zellwiderstand, U-I_V02

Versuchs-Nr.:		U-I_V02			
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		4500	[ml]
Kathodenmaterial	CFC	Elektrodenabstand		2	[mm]
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Elektrodenfläche		0,075	[m ²]
Durchfluss	500 [l/h]	Chemikalien:		Na ₂ SO ₄	
Temperatur _{Start}	25 [°C]				
	1 [mS/cm]		5 [mS/cm]		20 [mS/cm]
	I	U	I	U	I U
	[A]	[V]	[A]	[V]	[A] [V]
	1,05	3,9	1,05	3,7	1 3,7
	5	5,25	5	4,5	5,05 4,35
	9	6,2	9,05	5,1	9 4,8
	13,1	7,1	12,95	5,5	13 5,2
	17,05	8	17,05	5,95	17 5,5
	21,1	8,8	21,05	6,35	21 5,85
	25,05	9,55	25	6,75	25 6,1
	29,05	10,3	29	7,1	28,95 6,35
	33	11	33	7,45	33 6,55
	37	11,65	37	7,75	37,05 6,75
	41	12,3	41	8,1	41 6,95
	44,95	12,95	44,95	8,4	45,05 7,15
	49	13,55	49	8,7	49,05 7,3
	53	14,15	53	8,95	53 7,5
	57	14,7	57,05	9,25	57,05 7,6
	61	15,3	60,95	9,55	61 7,8
	65,05	15,75	64,95	9,8	65 7,95
	69,05	16,15	69	10,05	69 8,1
	73,1	16,6	73,05	10,3	73 8,3

Tabelle 13-55: Messdaten Zellwiderstand, U-I_V03

Versuchs-Nr.:		U-I_V03									
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	1000	[ml]							
Kathodenmaterial	CFC	Elektrodenabstand	3	[mm]							
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Elektrodenfläche	0,02	[m ²]							
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien:	Na ₂ SO ₄							
15 [°C]			25 [°C]			35 [°C]			45 [°C]		
σ	I	U	σ	I	U	σ	I	U	σ	I	U
[mS/cm]	[A]	[V]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mS/cm]	[A]	[V]
13,93	5	5,2	16,99	5	5	20,79	5	4,8	24,33	5	4,6
14,03	10	6,5	17,05	10	6,1	20,86	10	5,8	24,36	10	5,5
14,1	15	7,6	16,69	15	7,1	20,84	15	6,7	24,28	15	6,4
13,99	20	8,7	16,89	20	8,1	20,83	20	7,6	24,15	20	7,2
13,98	25	9,8	16,74	25	9,1	20,83	25	8,4	24,39	25	7,9
14,13	30	10,8	16,83	30	10	20,9	30	9,2	23,99	30	8,6
14,18	35	11,7	17,02	35	10,8	20,85	35	10	24,29	35	9,4
14,32	40	12,7	16,87	40	11,7	20,83	40	10,8	24,3	40	10,1

Tabelle 13-56: Messdaten Zellwiderstand, U-I_V04

Versuchs-Nr.:		U-I_V04									
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	1000	[ml]							
Kathodenmaterial	1.4301	Elektr. Leitfähigkeit	16,5	[mS/cm]							
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Elektrodenfläche	0,02	[m ²]							
Durchfluss	80	[l/h]	Chemikalien:	Na ₂ SO ₄							
Temperatur _{Start}	25	[°C]									
		Elektrodenpalt: 3 [mm]		Elektrodenpalt: 6,5 [mm]							
		I	U	I	U						
		[A]	[V]	[A]	[V]						
		5	5,2	5	6						
		10	6,5	10	8						
		15	7,5	15	9,4						
		20	8,4	20	10,8						
		25	9,2	25	12						
		30	10	30	13						
		35	10,6	35	14,1						
		39,9	11,4	39,9	15						

Tabelle 13-57: Messdaten Zellwiderstand, Glu_BE_V01

Versuchs-Nr.:		Glu_BE_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	1000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	5	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse II	Anodenfläche	0,02	[m ²]			
Durchfluss	80 [l/h]	Chemikalien: Glukose	10	[g/l]			
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄	8	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_BE_V00	0,0	23,8	8,9	10,0	7,6	10,0	8,2
Glu_BE_V01	1,0	24,2	2,7	11,1	0,4	10,0	8,4
Glu_BE_V02	2,0	25,3	2,8	11,2	1,8	10,0	8,2
Glu_BE_V03	3,0	25,3	2,9	10,9	7,8	10,0	8,3
Glu_BE_V04	4,0	25,1	3,3	10,6	11,0	10,0	8,4
Glu_BE_V05	5,0	25,1	4,1	10,4	12,7	10,0	8,4
Nr.	CSB						
	[mg O ₂ /l]						
Glu_BE_V00	10.231						
Glu_BE_V01	6.499						
Glu_BE_V02	3.750						
Glu_BE_V03	1.545						
Glu_BE_V04	517						
Glu_BE_V05	162						

Tabelle 13-58: Messdaten Zellwiderstand, Glu_CFC_01

Versuchs-Nr.:		Glu_CFC_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	7000	[ml]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	3	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche	0,075	[m ²]			
Durchfluss	500	[l/h]	Chemikalien: Glukose	7,5	[g/l]		
Stromdichte	500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	14	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	I	U	CSB
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mg O ₂ /l]
Glu_CFC_V01_00	0,0	21,5	7,1	15,9	37,5	6,5	7.378
Glu_CFC_V01_01	0,5	19,9	3,4	16,2	37,5	6,2	6.769
Glu_CFC_V01_02	1,0	20,0	3,1	16,4	37,5	6,1	6.020
Glu_CFC_V01_03	1,5	20,0	3,0	16,6	37,5	6,1	5.072
Glu_CFC_V01_04	2,0	19,8	3,0	16,6	37,5	6,1	4.220
Glu_CFC_V01_05	2,5	20,2	3,0	16,7	37,5	6,1	3.480
Glu_CFC_V01_06	3,0	19,9	3,0	16,7	37,5	6,1	2.902
Glu_CFC_V01_07	3,5	19,7	3,0	16,8	37,5	6,1	2.206
Glu_CFC_V01_08	4,0	19,6	3,1	16,7	37,5	6,4	1.810
Glu_CFC_V01_09	4,5	19,8	3,1	16,7	37,5	6,3	1.462
Glu_CFC_V01_10	5,0	19,2	3,2	16,8	37,5	6,5	1.211
Glu_CFC_V01_11	5,5	19,9	3,2	16,7	37,5	6,4	992
Glu_CFC_V01_12	6,0	20,4	3,3	16,7	37,5	6,4	712
Glu_CFC_V01_13	6,5	20,3	3,4	16,7	37,5	6,4	566
Glu_CFC_V01_14	7,0	20,3	3,5	16,6	37,5	6,4	463
Glu_CFC_V01_15	7,5	19,0	3,7	16,7	37,5	6,5	369
Glu_CFC_V01_16	8,0	19,5	3,8	16,6	37,5	6,5	298
Glu_CFC_V01_17	8,5	19,6	4,0	16,6	37,5	6,5	146
Glu_CFC_V01_18	9,0	20,1	4,4	16,5	37,5	6,6	99

Tabelle 13-59: Messdaten Zellwiderstand, Glu_Fe_01

Versuchs-Nr.:		Glu_Fe_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0			7000	[ml]	
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}			3	[ml]	
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche			0,075	[m ²]	
Durchfluss	500 [l/h]	Chemikalien: Glukose			7,5	[g/l]	
Stromdichte	500 [A/m ²]	Na ₂ SO ₄			14	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	I	U	CSB
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mg O ₂ /l]
Glu_Fe_V01_00	0,0	17,8	6,3	16,2	37,5	5,9	7.256
Glu_Fe_V01_01	0,5	19,4	3,2	16,0	37,5	5,9	6.351
Glu_Fe_V01_02	1,0	20,0	3,0	16,6	37,5	5,9	5.464
Glu_Fe_V01_03	1,5	20,7	2,9	17,1	37,5	5,8	4.576
Glu_Fe_V01_04	2,0	20,0	2,9	17,2	37,5	5,9	3.828
Glu_Fe_V01_05	2,5	20,5	2,9	17,2	37,5	5,9	3.167
Glu_Fe_V01_06	3,0	19,6	2,9	17,3	37,5	6,0	2.540
Glu_Fe_V01_07	3,5	20,1	2,9	17,3	37,5	6,0	2.025
Glu_Fe_V01_08	4,0	19,9	3,0	17,3	37,5	6,0	1.604
Glu_Fe_V01_09	4,5	20,0	3,0	17,3	37,5	6,0	1.249
Glu_Fe_V01_10	5,0	20,7	3,0	17,2	37,5	6,0	966
Glu_Fe_V01_11	5,5	19,5	3,1	17,2	37,5	6,1	738
Glu_Fe_V01_12	6,0	19,8	3,2	17,0	37,5	6,2	592
Glu_Fe_V01_13	6,5	20,4	3,3	17,1	37,5	6,1	397
Glu_Fe_V01_14	7,0	20,4	3,4	17,1	37,5	6,2	289
Glu_Fe_V01_15	7,5	20,1	3,6	17,1	37,5	6,2	231
Glu_Fe_V01_16	8,0	21,1	3,8	17,0	37,5	6,2	166
Glu_Fe_V01_17	8,5	18,9	4,2	17,1	37,5	6,3	111
Glu_Fe_V01_18	9,0	19,9	4,8	17,1	37,5	6,3	85

Tabelle 13-60: Messdaten Zellwiderstand, Glu_Fe_V02

Versuchs-Nr.:		Glu_Fe_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0			7000	[ml]	
Kathodenmaterial	1.4301 +	V_{Probe}			3	[ml]	
	Turbulenzpromotor						
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche			0,075	[m ²]	
Durchfluss	500	[l/h]	Chemikalien: Glukose		7,5	[g/l]	
Stromdichte	500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄		14	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	I	U	CSB
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mg O ₂ /l]
Glu_Fe_V02_00	0,0	17,9	6,0	16,6	37,5	6,4	7.273
Glu_Fe_V02_01	0,5	18,4	3,2	16,6	37,5	6,4	6.682
Glu_Fe_V02_02	1,0	19,9	3,0	17,0	37,5	6,3	5.881
Glu_Fe_V02_03	1,5	20,9	2,0	17,2	37,5	6,3	5.237
Glu_Fe_V02_04	2,0	19,5	2,9	17,4	37,5	6,3	4.376
Glu_Fe_V02_05	2,5	21,9	2,9	17,3	37,5	6,2	3.758
Glu_Fe_V02_06	3,0	21,0	2,9	17,4	37,5	6,2	3.123
Glu_Fe_V02_07	3,5	21,2	3,0	17,4	37,5	6,3	2.482
Glu_Fe_V02_08	4,0	19,0	3,0	17,5	37,5	6,4	1.757
Glu_Fe_V02_09	4,5	19,6	3,0	17,4	37,5	6,4	1.389
Glu_Fe_V02_10	5,0	19,6	3,1	17,4	37,5	6,4	908
Glu_Fe_V02_11	5,5	20,0	3,2	17,3	37,5	6,4	695
Glu_Fe_V02_12	6,0	20,4	3,3	17,2	37,5	6,4	531
Glu_Fe_V02_13	6,5	20,2	3,4	17,2	37,5	6,4	437
Glu_Fe_V02_14	7,0	20,3	3,5	17,1	37,5	6,4	194
Glu_Fe_V02_15	7,5	20,2	3,9	17,1	37,5	6,5	139
Glu_Fe_V02_16	8,0	20,5	4,2	17,1	37,5	6,5	88
Glu_Fe_V02_17	8,5	20,6	4,9	17,1	37,5	6,6	62
Glu_Fe_V02_18	9,0	19,8	6,1	17,1	37,5	6,8	40

Tabelle 13-61: Messdaten Seitliche Kontaktierung, Glucox_V01

Versuchs-Nr.:		Glucox_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	300	[l]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	50	[ml]			
Versuchsaufbau	Pilotanlage, Zelle: Seitliche Kontaktierung	Anodenfläche	1,05	[m ²]			
Durchfluss	1500	[l/h]	Chemikalien: Glukose	20	[g/l]		
Stromdichte	952	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	16	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glucox_V01_00	0,0	16,4	9,26	15,6		1000	9,80
Glucox_V01_01	1,0	19,4	3,54	16,3		1000	9,30
Glucox_V01_02	2,0	17,9	3,35	16,7		1000	9,31
Glucox_V01_03	3,0	35,4	3,33	16,4		1000	9,24
Glucox_V01_04	4,0	39,4	3,28	18,6		1000	9,75
Glucox_V01_05	5,0	30,8	3,21	17,1		1000	9,66
Glucox_V01_06	6,0	41,0	3,23	19,2		1000	9,64
Glucox_V01_07	7,0	32,2	3,18	17,2		1000	9,91
Glucox_V01_08	8,0	30,9	3,16	17,5		1000	9,88
Glucox_V01_09	9,0	30,5	3,16	17,3		1000	9,97
Glucox_V01_10	10,0	30,4	3,16	17,3		1000	9,91
Glucox_V01_11	11,0	26,0	3,16	17,6		1000	10,17
Glucox_V01_12	12,0	33,5	3,20	17,8		1000	10,00
Glucox_V01_13	13,0	32,3	3,25	17,9		1000	10,53
Glucox_V01_14	14,0	32,0	3,30	17,9		1000	10,64
Glucox_V01_15	15,0	31,7	3,36	17,7		1000	10,28
Glucox_V01_16	16,0	31,5	3,44	17,8		1000	10,39
Glucox_V01_17	17,0	31,7	3,55	17,8		1000	10,36
Glucox_V01_18	18,0	31,5	3,70	18,5		1000	10,23
Glucox_V01_19	19,0	31,7	3,85	17,8		1000	10,41
Nr.	CSB	TOC					
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]					
Glucox_V01_00	18.896	6.219					
Glucox_V01_01	16.983						
Glucox_V01_02	15.713	5.853					
Glucox_V01_03	14.790						
Glucox_V01_04	13.468	5.175					
Glucox_V01_05	12.580						
Glucox_V01_06	11.606	4.661					
Glucox_V01_07	10.492						
Glucox_V01_08	9.379	4.009					
Glucox_V01_09	8.439						
Glucox_V01_10	7.395	3.123					
Glucox_V01_11	5.956						
Glucox_V01_12	4.898	2.331					
Glucox_V01_13	4.167						
Glucox_V01_14	3.167	1.511					
Glucox_V01_15	2.464						
Glucox_V01_16	1.688	846					
Glucox_V01_17	1.281						
Glucox_V01_18	827	425					
Glucox_V01_19	557	289					

Tabelle 13-62: Messdaten Kopfkontaktierung, Glucox_V02

Versuchs-Nr.:		Glucox_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		300	[l]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		50	[ml]		
Versuchsaufbau	Pilotanlage, Zelle:	Anodenfläche		1,05	[m ²]		
	Kopfkontaktierung						
Durchfluss	1500	[l/h]	Chemikalien:	Glukose	20	[g/l]	
Stromdichte	952	[A/m ²]		Na ₂ SO ₄	16	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	I	U	CSB
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[A]	[V]	[mg O ₂ /l]
GlucOx_V02_00	0,0	18,8	7,75	16,3	1000	8,80	17.922
GlucOx_V02_01	1,0	31,0	4,15	16,5	1000	8,14	16.982
GlucOx_V02_02	2,0	30,1	3,99	18,8	1000	8,11	15.416
GlucOx_V02_03	3,0	30,1	3,88	19,0	1000	8,07	14.720
GlucOx_V02_04	4,0	30,2	3,82	19,2	1000	8,04	13.676
GlucOx_V02_05	5,0	30,1	3,78	19,4	1000	8,01	12.095
GlucOx_V02_06	6,0	29,9	3,76	19,5	1000	7,98	11.314
GlucOx_V02_07	7,0	29,9	3,73	19,5	1000	8,16	10.231
GlucOx_V02_08	8,0	30,1	3,73	19,7	1000	7,98	9.170
GlucOx_V02_09	9,0	29,8	3,73	19,6	1000	7,98	8.056
GlucOx_V02_10	10,0	30,1	3,74	19,7	1000	7,95	7.186
GlucOx_V02_11	11,0	30,3	3,76	19,8	1000	7,97	6.142
GlucOx_V02_12	12,0	30,1	3,79	19,6	1000	8,01	4.881
GlucOx_V02_13	13,0	30,3	3,83	19,6	1000	8,04	3.967
GlucOx_V02_14	14,0	30,2	3,88	19,6	1000	8,06	3.141
GlucOx_V02_15	15,0	30,1	3,93	19,5	1000	8,06	2.488
GlucOx_V02_16	16,0	30,5	3,97	19,6	1000	8,10	2.001
GlucOx_V02_17	17,0	31,3	4,06	19,7	1000	8,07	1.305
GlucOx_V02_18	18,0	30,5	4,17	19,3	1000	8,06	995
GlucOx_V02_19	19,0	30,7	4,29	18,8	1000	8,03	658
GlucOx_V02_20	20,0	30,8	4,45	19,1	1000	8,00	473

Tabelle 13-63: Messdaten Kopfkontaktierung, Glucox_V08

Versuchs-Nr.:		Glucox_V08					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	410	[l]			
Kathodenmaterial	CFC (Zelle B)	V_{Probe}	50	[ml]			
	1.4301 (Zelle A)						
Versuchsaufbau	Pilotanlage, Zelle:	Anodenfläche pro Zelle	1,05	[m ²]			
	Kopfkontaktierung						
Durchfluss	2050	[l/h]	Chemikalien: Glukose	7	[g/l]		
Stromdichte	500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	10	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I (Zelle A)	U (Zelle A)
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Glu_V08_00	0,0	15,4	7,36	9,9	8,90	0	0,00
	0,5	20,4	6,33	11,2	5,23	0	0,00
Glu_V08_01	1,0	25,3	5,72	12,4	3,88	0	0,00
	1,5	29,1	4,37	13,4	3,16	0	0,00
Glu_V08_02	2,0	29,9	3,83	13,7	3,31	0	0,00
	2,5	29,9	3,57	13,8	3,36	0	0,00
Glu_V08_03	3,0	30,1	3,41	13,8	3,31	0	5,26
	3,5	30,0	3,35	13,8	2,90	525	5,34
Glu_V08_04	4,0	30,0	3,28	13,9	2,70	525	5,34
	4,5	30,1	3,22	13,9	2,74	525	5,35
Glu_V08_05	5,0	29,9	3,18	13,9	2,85	525	5,35
	5,5	30,0	3,14	14,0	2,75	525	5,35
Glu_V08_06	6,0	30,0	3,12	14,0	2,91	525	5,36
	6,5	30,2	3,08	14,1	3,23	525	5,35
Glu_V08_07	7,0	30,1	3,07	14,1	3,64	525	5,37
	7,5	31,7	3,09	14,5	3,52	525	5,36
Glu_V08_08	8,0	29,4	3,10	13,9	3,99	525	5,43
	8,5	30,2	3,14	14,2	4,32	525	5,44
Glu_V08_09	9,0	29,6	3,17	14,0	4,92	525	5,46
Nr.	I (Zelle B)	U (Zelle B)	CSB				
	[A]	[V]	[mg O ₂ /l]				
Glu_V08_00	0	8,01	6.368				
	525	7,77					
Glu_V08_01	525	7,67	5.951				
	525	7,57					
Glu_V08_02	525	7,48	5.438				
	525	7,44					
Glu_V08_03	525	7,42	5.055				
	0	0,00					
Glu_V08_04	0	0,00	4.524				
	0	0,00					
Glu_V08_05	0	0,00	4.037				
	0	0,00					
Glu_V08_06	0	7,70	3.741				
	525	7,50					
Glu_V08_07	525	7,40	2.694				
	525	7,46					
Glu_V08_08	525	7,50	1.991				
	525	7,46					
Glu_V08_09	525	7,48	1.538				

Tabelle 13-64: Messdaten Case Study I, PhenOx_V01

Versuchs-Nr.:		PhenOX_V01						
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	400	[l]				
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	50	[ml]				
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Anodenfläche		1,05	[m ²]				
	Kopfkontaktierung							
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser					
Stromdichte	500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	3	[g/l]			
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U	
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]	
Phenox_V01_00	0,0	15,3	6,79	9,6	10,64	525	7,32	
Phenox_V01_01	1,0	23,3	6,78	11,5	6,21	525	7,08	
Phenox_V01_02	2,0	30,2	6,85	13,0	4,86	525	6,96	
Phenox_V01_03	3,0	29,7	6,91	12,9	4,76	525	6,97	
Phenox_V01_04	4,0	28,6	6,97	12,5	4,39	525	7,01	
Phenox_V01_05	5,0	28,4	7,04	12,4	4,34	525	7,04	
Phenox_V01_06	6,0	30,9	7,12	13,0	4,35	525	7,04	
Phenox_V01_07	7,0	31,0	7,20	13,0	4,74	525	7,11	
Phenox_V01_08	8,0	27,9	7,24	12,3	4,33	525	7,23	
Phenox_V01_09	9,0	31,2	7,29	13,0	4,15	525	7,17	
Phenox_V01_10	10,0	31,5	7,35	13,1	4,64	525	7,18	
Phenox_V01_11	11,0	30,4	7,40	12,8	4,77	525	7,23	
Phenox_V01_12	12,0	30,0	7,44	12,7	4,82	525	7,25	
Phenox_V01_13	13,0	29,5	7,48	12,6	4,94	525	7,27	
Phenox_V01_14	14,0	28,9	7,52	12,5	4,90	525	7,32	
Phenox_V01_15	15,0	30,0	7,58	12,7	5,39	525	7,32	
Phenox_V01_16	16,0	30,2	7,65	12,8	6,24	525	7,35	
Phenox_V01_17	17,0	30,5	7,70	12,8	6,95	525	7,37	
Phenox_V01_18	18,0	31,1	7,82	12,9	7,58	525	7,38	
Phenox_V01_19	19,0	31,2	7,92	12,8	8,36	525	7,41	
Phenox_V01_20	20,0	30,0	8,02	12,5	9,42	525	7,47	
Phenox_V01_21	21,0	29,5	8,11	12,3	10,34	525	7,50	
Phenox_V01_22	22,0	28,9	8,19	12,0	12,06	525	7,55	
Phenox_V01_23	23,0	28,9	8,26	11,9	12,61	525	7,57	
Phenox_V01_24	24,0	28,3	8,33	11,7	13,31	525	7,63	
Nr.	CSB	TOC	Phenolindex	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ -N
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Phenox_V01_00	6.734	2.642,4	64,4	3.320	63,6	74,0	32,2	1.175
Phenox_V01_02	6.194	2.366,9						
Phenox_V01_04	5.203	2.116,4	30,9			57,0	26,8	
Phenox_V01_06	4.463	1.732,8		2.890	39,5			1.189
Phenox_V01_08	3.466	1.457,9	9,5			42,4	21,8	
Phenox_V01_10	2.770	1.184,0						
Phenox_V01_12	2.046	881,9	3,2	2.536	32,8	26,4	20,5	1.197
Phenox_V01_14	1.423	547,1						
Phenox_V01_16	901	352,7	0,8			15,1	20	
Phenox_V01_18	508	189,4		1.892	23,3			1.190
Phenox_V01_20	264	106,8				10,2	18,5	
Phenox_V01_22	164	57,0				7,6	20,8	
Phenox_V01_24	89	34,6		1.860	13,6	5,5	13,9	1.190

Tabelle 13-65: Messdaten Case Study I, PhenOxV02

Versuchs-Nr.:		PhenOX_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		400	[l]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		50	[ml]		
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Kopfkontaktierung	Anodenfläche		1,05	[m ²]		
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	1000	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	3	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
Phenox_V02_00	0,0	15,8	7,09	9,8	7,68	1050	10,20
Phenox_V02_01	0,5	26,1	6,85	12,1	4,90	1050	10,03
Phenox_V02_02	1,0	31,1	6,91	13,5	5,58	1050	10,06
Phenox_V02_03	1,5	29,5	6,95	13,0	5,75	1050	10,02
Phenox_V02_04	2,0	30,3	7,00	13,2	4,48	1050	10,08
Phenox_V02_05	2,5	30,0	7,05	13,0	4,39	1050	10,10
Phenox_V02_06	3,0	30,0	7,10	13,1	4,74	1050	10,13
Phenox_V02_07	3,5	30,1	7,18	13,0	4,78	1050	10,15
Phenox_V02_08	4,0	30,1	7,26	13,0	4,38	1050	10,18
Phenox_V02_09	4,5	30,3	7,31	13,0	4,98	1050	10,17
Phenox_V02_10	5,0	30,5	7,37	13,1	4,99	1050	10,18
Phenox_V02_11	5,5	30,2	7,42	13,0	5,05	1050	10,18
Phenox_V02_12	6,0	30,2	7,47	13,0	5,06	1050	10,20
Phenox_V02_13	6,5	30,4	7,54	13,0	5,33	1050	10,25
Phenox_V02_14	7,0	30,2	7,61	13,0	5,73	1050	10,25
Phenox_V02_15	7,5	30,5	7,69	13,0	6,15	1050	10,30
Phenox_V02_16	8,0	29,3	7,81	12,6	7,08	1050	10,40
Phenox_V02_17	8,5	30,1	7,90	12,8	7,57	1050	10,30
Phenox_V02_18	9,0	30,0	7,99	12,6	8,37	1050	10,43
Phenox_V02_19	9,5	30,0	8,10	12,5	9,22	1050	10,46
Phenox_V02_20	10,0	30,1	8,16	12,4	9,71	1050	10,48
Phenox_V02_21	10,5	29,9	8,23	12,3	10,35	1050	10,52
Phenox_V02_22	11,0	29,9	8,29	12,2	10,90	1050	10,56
Phenox_V02_23	11,5	30,0	8,34	12,1	11,31	1050	10,59
Phenox_V02_24	12,0	29,8	8,39	11,9	11,73	1050	10,64
Nr.	CSB	TOC	Phenolindex	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	[mg O2/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Phenox_V02_00	6.803	2.566	63,5	1.866	72,5	106,8	35,4
Phenox_V02_02	5.986	2.311					
Phenox_V02_04	5.011	1.989	36,3	2.219	43,1	87,7	26,7
Phenox_V02_06	4.394	1.730					
Phenox_V02_08	3.696	1.470	13,2	2.592	29,7	44,9	21,9
Phenox_V02_10	2.965	1.203					
Phenox_V02_12	2.203	906	5,2	2.563	18,1		
Phenox_V02_14	1.615	612				18,7	19,4
Phenox_V02_16	1.088	435	1,2	2.358	8,9		
Phenox_V02_18	746	301					
Phenox_V02_20	505	194				11,3	14,8
Phenox_V02_22	324	126					
Phenox_V02_24	209	83					

Tabelle 13-66: Messdaten Case Study I, PhenOxV03

Versuchs-Nr.:		PhenOX_V03					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	400	[l]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	50	[ml]			
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Anodenfläche		1,05	[m ²]			
	Kopfkontaktierung						
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	1500	[A/m ²]	Na ₂ SO ₄	10	[g/l]		
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
PhenOx_V03_00	0,0	17,5	7,58	19,8	8,70	1575	11,4
PhenOx_V03_01	0,5	30,1	6,98	25,9	5,39	1575	10,9
PhenOx_V03_02	1,0	30,7	7,02	26,1	5,09	1575	11,0
PhenOx_V03_03	1,5	30,4	7,10	26,0	5,05	1575	11,0
PhenOx_V03_04	2,0	29,6	7,16	25,6	4,66	1575	11,1
PhenOx_V03_05	2,5	30,1	7,26	25,9	4,49	1575	11,1
PhenOx_V03_06	3,0	30,5	7,35	26,0	4,75	1575	11,1
PhenOx_V03_07	3,5	29,9	7,45	25,7	4,85	1575	11,1
PhenOx_V03_08	4,0	30,1	7,57	25,8	4,95	1575	11,1
PhenOx_V03_09	4,5	30,1	7,74	25,8	5,14	1575	11,1
PhenOx_V03_10	5,0	30,2	7,81	25,8	5,42	1575	11,2
PhenOx_V03_11	5,5	33,3	7,88	27,2	5,37	1575	11,1
PhenOx_V03_12	6,0	34,8	7,98	27,9	5,69	1575	11,1
PhenOx_V03_13	6,5	35,3	8,08	28,0	6,04	1575	11,1
PhenOx_V03_14	7,0	31,2	8,24	26,0	6,82	1575	11,3
PhenOx_V03_15	7,5	30,2	8,35	25,4	7,27	1575	11,4
PhenOx_V03_16	8,0	30,4	8,42	25,3	7,59	1575	11,4
PhenOx_V03_17	8,5	29,6	8,50	24,9	7,96	1575	11,4
PhenOx_V03_18	9,0	30,0	8,56	24,9	8,51	1575	11,5
Nr.	CSB	TOC	Phenolindex	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
PhenOx_V03_00	6.612	2.481	63	10.811	53,2	127,4	37,3
PhenOx_V03_01	6.316	2.375					
PhenOx_V03_02	6.055	2.232					
PhenOx_V03_03	5.533	2.055					
PhenOx_V03_04	5.237	1.866	36,3			95	28,8
PhenOx_V03_05	4.589	1.661		10.637	29		
PhenOx_V03_06	4.133	1.492					
PhenOx_V03_07	3.576	1.359	18,7				
PhenOx_V03_08	3.080	1.161				46,3	20,4
PhenOx_V03_09	2.714	1.006					
PhenOx_V03_10	2.154	855	7,6	10.411	19,4		
PhenOx_V03_11	1.830	698					
PhenOx_V03_12	1.510	510				21,1	16,2
PhenOx_V03_13	1.302	434					
PhenOx_V03_14	1.096	351	0,3				
PhenOx_V03_15	929	289		10.365	11,7		
PhenOx_V03_16	694	271				13,58	13,1
PhenOx_V03_17	595	202				127,4	37,3
PhenOx_V03_18	505	165		10.228	8,1		

Tabelle 13-67: Messdaten Case Study I, PhenLab_V01

Versuchs-Nr.:		PhenLab_V01						
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		700	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}		20	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche		0,075	[m ²]			
Durchfluss	500	[l/h]	Chemikalien:	Realabwasser				
Stromdichte	500	[A/m ²]						
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U	
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]	
PhenLab_V01_00	0,0	20,9	7,10	12,08	7,70	37,5	5,9	
PhenLab_V01_01	1,0	21,2	7,20	11,95	1,70	37,5	5,9	
PhenLab_V01_02	2,0	24,5	7,59	11,80	2,70	37,5	5,9	
PhenLab_V01_03	3,0	25,8	7,78	11,72	2,90	37,5	5,8	
PhenLab_V01_04	4,0	25,9	8,03	11,63	7,00	37,5	5,9	
PhenLab_V01_05	5,0	23,7	8,37	11,33	11,50	37,5	5,9	
PhenLab_V01_06	6,0	25,6	8,51	10,91	12,90	37,5	6,0	
PhenLab_V01_07	7,0	25,4	8,64	10,57	13,10	37,5	6,0	
Nr.	CSB	TOC	Phenolindex	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ -N
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
PhenLab_V01_00	6.995	2.718	68,6	3.415	68,4	105,4	25,8	1.641
PhenLab_V01_01	5.359	2.121	30					
PhenLab_V01_02	3.828	1.492	9,9	3.258	29	36,9	12	1.568
PhenLab_V01_03	2.255	898	3,7					
PhenLab_V01_04	947	328	1,1	3.105	20,7	2,3	11,2	
PhenLab_V01_05	329	120	0,6					1.557
PhenLab_V01_06	119	42		2.769	8,2	3,33	7,12	
PhenLab_V01_07	54	17		2.288	6,5	3,24	8,38	1.537

Tabelle 13-68: Messdaten Case Study I, KalkOx_V01

Versuchs-Nr.:		KalkOx_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		372	[l]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		75	[ml]		
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Kopfkontaktierung	Anodenfläche		1,05	[m ²]		
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien:	Glukose	6	[g/l]	
Stromdichte	1000	[A/m ²]		Na ₂ SO ₄	10	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
KalkOx_V01_00	0,0	15,3	6,86	10,7	9,38	1050	10,0
KalkOx_V01_01	1,0	30,0	5,71	14,7	3,90	1050	9,4
KalkOx_V01_02	2,0	28,6	4,13	14,4	4,04	1050	9,4
KalkOx_V01_03	3,0	29,9	3,61	14,7	3,95	1050	9,5
KalkOx_V01_04	4,0	30,8	3,44	15,1	4,34	1050	9,5
KalkOx_V01_05	5,0	30,2	3,36	15,0	5,06	1050	9,5
KalkOx_V01_06	6,0	29,9	3,34	14,9	5,62	1050	9,5
KalkOx_V01_07	7,0	29,8	3,35	14,9	6,43	1050	9,5
KalkOx_V01_08	8,0	29,9	3,39	14,9	7,04	1050	9,5
Nr.	CSB	Gesamthärte	Carbonathärte	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
	[mg O ₂ /l]	[°dH]	[°dH]	[mg/l]	[mg/l]		
KalkOx_V01_00	5.168	20,2	19,4	84,9	21,9		
KalkOx_V01_01	4.428						
KalkOx_V01_02	3.611	9,8	11,4	66,6	20,9		
KalkOx_V01_03	2.895						
KalkOx_V01_04	2.300	15,3	5,1	34,4	17,7		
KalkOx_V01_05	1.723						
KalkOx_V01_06	1.312	12,4	4,5	26,5	13,1		
KalkOx_V01_07	967						
KalkOx_V01_08	710	9,4	4,6	26,2	8,6		

Tabelle 13-69: Messdaten Case Study I, KalkOx_V02

Versuchs-Nr.:		KalkOx_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0		372	[l]		
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}		75	[ml]		
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Kopfkontaktierung	Anodenfläche		1,05	[m ²]		
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien:	Glukose	6	[g/l]	
Stromdichte	1000	[A/m ²]		Na ₂ SO ₄	10	[g/l]	
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
KalkOx_V02_00	0,0	12,2	7,51	9,7	10,36	1050	10,3
KalkOx_V02_01	1,0	30,0	5,83	14,4	3,93	1050	9,4
KalkOx_V02_02	2,0	30,1	4,42	14,5	4,04	1050	9,4
KalkOx_V02_03	3,0	29,9	3,69	14,4	4,08	1050	9,4
KalkOx_V02_04	4,0	29,5	3,50	14,5	4,64	1050	9,4
KalkOx_V02_05	5,0	30,0	3,43	14,6	5,23	1050	9,4
KalkOx_V02_06	6,0	29,8	3,43	14,6	5,93	1050	9,4
KalkOx_V02_07	7,0	30,3	3,47	14,7	6,42	1050	9,4
KalkOx_V02_08	8,0	29,6	3,60	14,5	7,15	1050	9,4
KalkOx_V02_09	9,0	29,8	3,79	14,5	8,15	1050	9,4
Nr.	CSB	Gesamthärte	Carbonathärte	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
	[mg O2/l]	[°dH]	[°dH]	[mg/l]	[mg/l]		
KalkOx_V02_00	5.464	20,7	20,5	84,8	20		
KalkOx_V02_01	4.698						
KalkOx_V02_02	3.912	13,1	11,5	63,2	20,8		
KalkOx_V02_03	3.181						
KalkOx_V02_04	2.540	9,8	5,0	30,8	18,4		
KalkOx_V02_05	1.938						
KalkOx_V02_06	1.503	7,1	4,7	22	14,9		
KalkOx_V02_07	1.074						
KalkOx_V02_08	790	6,8	5,5	21,8	12,1		
KalkOx_V02_09	600	6	6	26,1	10,7		

Tabelle 13-70: Messdaten Case Study II, LFLOx_V01

Versuchs-Nr.:		LFLOx_V01					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	410	[l]			
Kathodenmaterial	CFC	V_{Probe}	200	[ml]			
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle B), Anodenfläche Kopfkontaktierung		1,05	[m ²]			
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
LFLOx_V01_00	0	18,4	8,72	10,2	9,05	525	8,2
	1	27,6	8,24	12,3	5,06	525	7,6
LFLOx_V01_01	2	27,8	7,81	12,3	4,20	525	7,8
	3	29,7	7,59	12,7	4,70	525	7,7
LFLOx_V01_02	4	30,1	7,49	12,8	4,51	525	7,7
	5	29,6	7,44	12,7	5,14	525	7,7
LFLOx_V01_03	6	28,5	7,38	12,3	5,04	525	7,8
	7	31,7	7,36	13,1	5,12	525	7,7
LFLOx_V01_04	8	30,3	7,34	12,8	5,45	525	7,7
	9	30,0	7,31	12,7	5,45	525	7,8
LFLOx_V01_05	10	29,9	7,31	12,7	5,67	525	7,8
	11	31,6	7,31	13,1	5,65	525	7,8
LFLOx_V01_06	12	29,8	7,30	12,7	5,94	525	8,0
	13	30,4	7,31	12,8	5,89	525	8,0
LFLOx_V01_07	14	29,1	7,32	12,6	6,17	525	8,1
	15	30,2	7,34	12,9	6,24	525	8,0
LFLOx_V01_08	16	30,8	7,36	13,0	6,34	525	8,0
	17	30,3	7,37	13,0	6,72	525	8,0
LFLOx_V01_09	18	30,0	7,39	13,0	7,19	525	8,1
	19	30,0	7,41	13,0	7,68	525	8,1
LFLOx_V01_10	20	29,7	7,44	12,9	8,43	525	8,1
	21	30,2	7,47	13,1	9,90	525	8,2
LFLOx_V01_11	22	29,9	7,50	13,0	10,35	525	8,2
	23	29,8	7,53	13,1	10,55	525	8,3
LFLOx_V01_12	24	30,1	7,56	13,2	11,18	525	8,3
	25	30,2	7,60	13,2	11,29	525	8,3
LFLOx_V01_13	26	29,7	7,63	13,1	11,45	525	8,4
	27	29,7	7,67	13,1	14,17	525	8,5
LFLOx_V01_14	28	29,9	7,72	13,2	14,45	525	8,5

Tabelle 13-71: Messdaten Case Study II, LFLOx_V01

Nr.	CSB [mg O2/l]	TOC [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]
LFLOx_V01_00	5.385	2.319	1.209	83	22	256	269
LFLOx_V01_01	5.264	2.146					
LFLOx_V01_02	5.090	2.134					
LFLOx_V01_03	4.663	1.996	1.414	101	4	236	244
LFLOx_V01_04	4.115	1.828					
LFLOx_V01_05	3.602	1.682					
LFLOx_V01_06	3.058	1.536	1.441	123	3	216	220
LFLOx_V01_07	2.540	1.377					
LFLOx_V01_08	2.297	1.237					
LFLOx_V01_09	1.970	1.091	1.461	138	2	216	223
LFLOx_V01_10	1.733	970					
LFLOx_V01_11	1.423						
LFLOx_V01_12	1.308	739	1.477	156	5	193	180
LFLOx_V01_13	1.284	674					
LFLOx_V01_14	1.152	627	1.499	155,2	6,6	190,4	152
Nr.	Cl ⁻ [mg/l]	Cl ₂ [mg/l]	AOX [mg/l]				
LFLOx_V01_00	1.938	0,0	1,4				
LFLOx_V01_01	1.549	3,6					
LFLOx_V01_02	1.271	4,4	12,6				
LFLOx_V01_03	1.042						
LFLOx_V01_04	852	4,4	19,2				
LFLOx_V01_05	646						
LFLOx_V01_06	500	4,6	11,3				
LFLOx_V01_07	381						
LFLOx_V01_08	284	3,5	12,0				
LFLOx_V01_09	168						
LFLOx_V01_10	125	2,9	8,1				
LFLOx_V01_11	85						
LFLOx_V01_12	73	2,4	4,2				
LFLOx_V01_13	64						
LFLOx_V01_14	55	2,6	3,7				

Tabelle 13-72: Messdaten Case Study II, FeCl₃_V01

Versuchs-Nr.:		FeCl₃_V01			
Chemikalien:	FeCl ₃	Zeitdauer	25	[min]	
	H ₂ SO ₄	Rührer	5 [min] bei 250	[Upm]	
	Realabwasser		20 [min] bei 50	[Upm]	
Volumen	0,1	[l]			
Nr.	C _{FeCl₃} [mg/l]	pH Start [-]	pH Ende [-]	σ [mS/cm]	CSB [mg/l]
FeCl ₃ _V01_01	2	7	6,52	14,63	2.801
FeCl ₃ _V01_02	2	6,5	6,16	14,89	1879
FeCl ₃ _V01_03	2	6	5,3	15,36	818
FeCl ₃ _V01_04	2	5,5	3,18	15,39	394
FeCl ₃ _V01_05	2	5	2,66	16,41	497
FeCl ₃ _V01_06	2	4,5	2,48	17,35	546
FeCl ₃ _V01_07	2	4	2,41	17,96	570

Tabelle 13-73: Messdaten Case Study II, FeCl₃_V02

Versuchs-Nr.:		FeCl₃_V02			
Chemikalien:	FeCl ₃	Zeitdauer	25	[min]	
	H ₂ SO ₄	Rührer	5 [min] bei 250	[Upm]	
	Realabwasser		20 [min] bei 50	[Upm]	
Volumen	0,1	[l]			
Nr.	C _{FeCl₃} [mg/l]	pH Start [-]	pH Ende [-]	σ [mS/cm]	CSB [mg/l]
FeCl ₃ _V02_01	0,5	5,5	5,2	13,38	4.889
FeCl ₃ _V02_02	1	5,5	4,78	14,05	3.176
FeCl ₃ _V02_03	1,5	5,5	3,92	14,66	1.061
FeCl ₃ _V02_04	2	5,5	3,18	15,39	394
FeCl ₃ _V02_05	2,5	5,5	2,78	16,31	350
FeCl ₃ _V02_06	3	5,5	2,63	17,1	392

Tabelle 13-74: Messdaten Case Study II, FeCl₃_V03

Versuchs-Nr.:		FeCl₃_V03			
Chemikalien:	FeCl ₃	Zeitdauer	25	[min]	
	H ₂ SO ₄	Rührer	5 [min] bei 250	[Upm]	
	Realabwasser		20 [min] bei 50	[Upm]	
Volumen	0,1	[l]			
Nr.	C _{FeCl₃} [mg/l]	pH Start [-]	pH Ende [-]	σ [mS/cm]	CSB [mg/l]
FeCl ₃ _V03_01	0,5	8,8	7,73	12,42	5.351
FeCl ₃ _V03_02	1	8,8	7,26	12,96	4.454
FeCl ₃ _V03_03	1,5	8,8	7,2	13,28	3.889
FeCl ₃ _V03_04	2	8,8	6,86	13,83	2.845
FeCl ₃ _V03_05	2,5	8,8	6,93	14,19	2.488
FeCl ₃ _V03_06	3	8,8	6,42	14,69	1.566

Tabelle 13-75: Messdaten Case Study II, AWV_HB_FeCl3_V03

Versuchs-Nr.:		AWV_HB_FeCl3_V03					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	7000	[ml]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	35	[ml]			
Versuchsaufbau	Elektrolyse III	Anodenfläche	0,075	[m ²]			
Durchfluss	500	[l/h]	Chemikalien:	Realabwasser			
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
AWV_FeCl3_V03_00	0,0	21,7	3,34	15,04	7,2	22,5	5,3
AWV_FeCl3_V03_01	0,5	24,3	7,07	13,46	4,8	22,6	5,4
AWV_FeCl3_V03_02	1,0	25,2	7,60	13,86	5,1	22,5	5,4
AWV_FeCl3_V03_03	1,5	24,7	7,75	13,72	5,8	22,5	5,5
AWV_FeCl3_V03_04	2,0	24,9	7,68	13,49	6,3	22,5	5,5
AWV_FeCl3_V03_05	2,5	25,4	7,65	13,45	6,5	22,5	5,5
AWV_FeCl3_V03_06	3,0	25,0	7,76	13,33	7,0	22,5	5,5
Nr.	CSB	TOC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	[mg O ₂ /l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
AWV_FeCl3_V03_00	498	128	4.121	45,6	34,9	282	276
AWV_FeCl3_V03_01	275	90				300	296
AWV_FeCl3_V03_02	101	71	4.135	63,1	50,6	276	265
AWV_FeCl3_V03_03	56	61				276	262
AWV_FeCl3_V03_04	0	53	4.211	71,6	33,8	281	270
AWV_FeCl3_V03_05	0	41				293	285
AWV_FeCl3_V03_06	0	36	4.138	80,6	71,4	264	262
Nach Aktivkohle	0	16	4.235	36,1	3,1	193	167
Nr.	Cl ⁻	AOX					
	[mg/l]	[mg/l]					
AWV_FeCl3_V03_00	3.067	1,4					
AWV_FeCl3_V03_01	2.909						
AWV_FeCl3_V03_02	2.818						
AWV_FeCl3_V03_03	2.621						
AWV_FeCl3_V03_04	2.279						
AWV_FeCl3_V03_05	1.966						
AWV_FeCl3_V03_06	1.783	226,5					
Nach Aktivkohle	1.790	1,2					

Tabelle 13-76: Messdaten Case Study II, LFLOx_V02

Versuchs-Nr.:		LFLOx_V02					
Anodenmaterial	BDD (Niob) - HFCVD	V_0	350	[l]			
Kathodenmaterial	1.4301	V_{Probe}	200	[ml]			
Versuchsaufbau	Pilotanlage (Zelle A), Anodenfläche		1,05	[m ²]			
	Kopfkontaktierung						
Durchfluss	2800	[l/h]	Chemikalien: Realabwasser				
Stromdichte	500	[A/m ²]					
Nr.	t	T	pH	σ	DO	I	U
	[h]	[°C]	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[A]	[V]
LFLOx_V02_00	0,0	21,4	3,65	13,8	8,58	525	5,4
LFLOx_V02_01	0,5	25,4	4,71	14,6	6,88	525	5,4
LFLOx_V02_02	1,0	27,7	6,97	15,2	6,92	525	5,4
LFLOx_V02_03	1,5	30,0	7,11	15,7	6,58	525	5,4
LFLOx_V02_04	2,0	30,1	7,28	15,6	6,70	525	5,4
LFLOx_V02_05	2,5	30,0	7,39	15,5	6,80	525	5,4
LFLOx_V02_06	3,0	30,6	7,45	15,7	6,85	525	5,4
LFLOx_V02_07	3,5	30,2	7,50	15,4	6,95	525	5,4
LFLOx_V02_08	4,0	29,6	7,53	15,2	7,12	525	5,4
LFLOx_V02_09	4,5	30,0	7,53	15,2	7,23	525	5,4
LFLOx_V02_10	5,0	30,2	7,52	15,2	7,21	525	5,4
LFLOx_V02_11	5,5	31,0	7,50	15,3	7,08	525	5,4
LFLOx_V02_12	6,0	29,9	7,51	14,9	7,31	525	5,4
LFLOx_V02_13	6,5	29,0	7,47	14,7	7,73	525	5,5
LFLOx_V02_14	7,0	30,0	7,44	14,9	7,74	525	5,4
LFLOx_V02_15	7,5	30,2	7,41	14,9	7,42	525	5,4

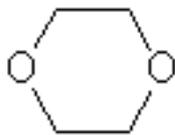
Tabelle 13-77: Messdaten Case Study II, LFLOx_V02

Nr.	CSB [mg O2/l]	TOC [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	NO ₃ -N [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]
LFLOx_V02_00	522	192,2	3402	45,6	12,5	273	279
LFLOx_V02_01	459	181,2					
LFLOx_V02_02	400	172,7					
LFLOx_V02_03	345	171,6				271	274
LFLOx_V02_04	268	160,3	3249	62,5	0		
LFLOx_V02_05	241	159,4					
LFLOx_V02_06	203	146,7				286	288
LFLOx_V02_07	173	127,9					
LFLOx_V02_08	158	103,0	3419	74,3	0		
LFLOx_V02_09	125	78,5				267	279
LFLOx_V02_10	74	75,9					
LFLOx_V02_11	59	73,7					
LFLOx_V02_12	2	73,4	3585	84	0	252	284
LFLOx_V02_13	0	69,7					
LFLOx_V02_14	0	73,6					
LFLOx_V02_15	0	70,4	3792	89,9	0	227	228
Nach Aktivkohle	0	23,0	3363	44,7	0	92	228
Nr.	Cl ⁻ [mg/l]	Cl ₂ [mg/l]	AOX [mg/l]				
LFLOx_V02_00	3.072	0	1,0				
LFLOx_V02_01							
LFLOx_V02_02	2.880	13,3					
LFLOx_V02_03							
LFLOx_V02_04	2.744	211,7	134,4				
LFLOx_V02_05							
LFLOx_V02_06	2.587						
LFLOx_V02_07							
LFLOx_V02_08	2.342	223,3	197,7				
LFLOx_V02_09							
LFLOx_V02_10	2.125						
LFLOx_V02_11							
LFLOx_V02_12	1.934	439,3	230,1				
LFLOx_V02_13							
LFLOx_V02_14							
LFLOx_V02_15	1.687	529,2	212,4				
Nach Aktivkohle	1.626	0,1	0,7				

Anhang C: Verwendete Chemikalien

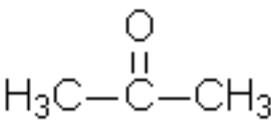
1,4-Dioxan

Tabelle 13-78: Allgemeine Stoffdaten von 1,4-Dioxan [89,130,131]

Chemische Summenformel	$C_4H_8O_2$	
CAS-Nummer	123-91-1	
Molare Masse	88,11 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,03 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	leicht entzündlich, gesundheitsschädigend	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit (20°C)	vollständig mischbar	
Siedepunkt (1.013 bar)	101 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	38 [hPa]	

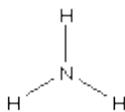
Aceton

Tabelle 13-79: Allgemeine Stoffdaten von Aceton [89,130,131]

Chemische Summenformel	C_3H_6O	
CAS-Nummer	67-64-1	
Molare Masse	58,08 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	0,79 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	leicht entzündlich, reizend	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit (20°C)	vollständig mischbar	
Siedepunkt (1.013 bar)	56 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	246 [hPa]	

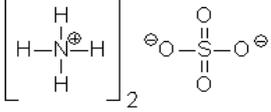
Ammoniak

Tabelle 13-80: Allgemeine Stoffdaten von Ammoniak [89,130,131]

Chemische Summenformel	NH_3	
CAS-Nummer	7664-41-7	
Molare Masse	17,03 [g/mol]	
Dichte (0 °C)	0,7714 [kg/m ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	giftig, ätzend, umweltgefährdend	
Aggregatzustand	gasförmig	
Löslichkeit (20 °C)	541 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	-33,4 [°C]	
Dampfdruck	8573 [hPa]	

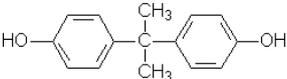
Ammoniumsulfat

Tabelle 13-81: Allgemeine Stoffdaten von Ammoniumsulfat [89,130,131]

Chemische Summenformel	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
CAS-Nummer	7783-20-2	
Molare Masse	132,14 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,77 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	keine	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	754 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

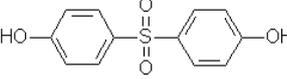
Bisphenol A

Tabelle 13-82: Allgemeine Stoffdaten von Bisphenol A [89,130,131]

Chemische Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	
CAS-Nummer	80-05-7	
Molare Masse	228,28 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,2 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	ätzend, gesundheitsschädigend	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20°C)	0,3 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	360 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	k.A.	

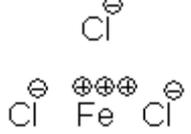
Bisphenol S

Tabelle 13-83: Allgemeine Stoffdaten von Bisphenol S [89,130,131]

Chemische Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	
CAS-Nummer	80-09-1	
Molare Masse	250,28 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	0,5 – 0,6 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	reizend	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20°C)	1,1 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck (20°C)	k.A.	

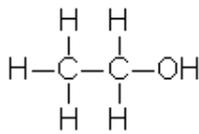
Eisen(III)-Chlorid

Tabelle 13-84: Allgemeine Stoffdaten von Eisen(III)-Chlorid [89,130,131]

Chemische Summenformel	FeCl_3 (wasserfrei)	
CAS-Nummer	7705-08-0	
Molare Masse	162,21 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,9	
Gefahrenstoffkennzeichnung	ätzend	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	920 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

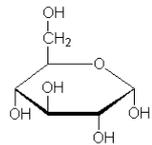
Ethanol

Tabelle 13-85: Allgemeine Stoffdaten von Ethanol [89,130,131]

Chemische Summenformel	C ₂ H ₆ O	
CAS-Nummer	64-17-5	
Molare Masse	46,07 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	0,79 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	leicht entzündlich	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit (20°C)	vollständig mischbar	
Siedepunkt (1.013 bar)	78 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	58 [hPa]	

Glukose

Tabelle 13-86: Allgemeine Stoffdaten von Glucose [89,130,131]

Chemische Summenformel	C ₆ H ₁₂ O ₆	
CAS-Nummer	50-99-7	
Molare Masse	180,16 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,56 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	keine	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20°C)	470 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck (20°C)	k.A.	

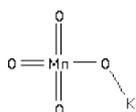
Huminsäure Na-Salz

Tabelle 13-87: Allgemeine Stoffdaten von Huminsäure Na-Salz

Chemische Summenformel	k.A.	
CAS-Nummer	k.A.	
Zusammensetzung	45 – 65 %.	
Dichte (20 °C)	k.A.	
Gefahrstoffkennzeichnung	reizend	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	löslich in Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

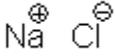
Kaliumpermanganat

Tabelle 13-88: Allgemeine Stoffdaten von Kaliumpermanganat [89,130,131]

Chemische Summenformel	KMnO ₄	
CAS-Nummer	7722-64-7	
Molare Masse	158,03 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,70 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	brandfördernd, gesundheitsschädigend, umweltgefährlich	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20°C)	64 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

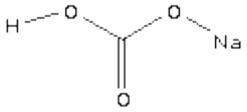
Natriumchlorid

Tabelle 13-89: Allgemeine Stoffdaten von Natriumchlorid [89,130,131]

Chemische Summenformel	NaCl	
CAS-Nummer	7647-14-5	
Molare Masse	58,44 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,17 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	keine	
Aggregatzustand	Fest	
Löslichkeit (20 °C)	358 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	1461 [°C]	
Dampfdruck	k.A.	

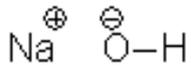
Natriumhydrogencarbonat

Tabelle 13-90: Allgemeine Stoffdaten von Natriumhydrogencarbonat [89,130,131]

Chemische Summenformel	NaHCO ₃	
CAS-Nummer	144-55-8	
Molare Masse	84,01 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,22 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	keine	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	95,5 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	k.A.	
Dampfdruck	k.A.	

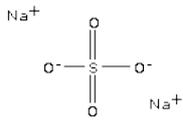
Natriumhydroxid

Tabelle 13-91: Allgemeine Stoffdaten von Natriumhydroxid [89,130,131]

Chemische Summenformel	NaOH	
CAS-Nummer	1310-73-2	
Molare Masse	39,997 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,13 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	ätzend	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	1090 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	1388 [°C]	
Dampfdruck	k.A.	

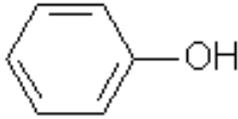
Natriumsulfat

Tabelle 13-92: Allgemeine Stoffdaten von Natriumsulfat [89,130,131]

Chemische Summenformel	Na ₂ SO ₄	
CAS-Nummer	7757-82-6	
Molare Masse	142,04 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	2,70 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	keine	
Aggregatzustand	fest	
Löslichkeit (20 °C)	170 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	890 [°C]	
Dampfdruck	k.A.	

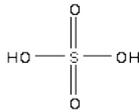
Phenol

Tabelle 13-93: Allgemeine Stoffdaten von Phenol [89,130,131]

Chemische Summenformel	C_6H_6O	
CAS-Nummer	108-95-2	
Molare Masse	94,11 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,07 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	giftig, gesundheitsschädigend, ätzend	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit (20°C)	84 [g/l]	
Siedepunkt (1.013 bar)	182 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	0,2 [hPa]	

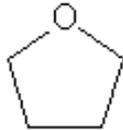
Schwefelsäure

Tabelle 13-94: Allgemeine Stoffdaten von Schwefelsäure [89,130,131]

Chemische Summenformel	H_2SO_4	
CAS-Nummer	7664-93-9	
Molare Masse	98,08 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,84 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	ätzend	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit	vollständig mischbar mit Wasser	
Siedepunkt (1.013 bar)	279,6 [°C]	
Dampfdruck (20 °C)	0,001[hPa]	

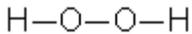
Tetrahydrofuran (THF)

Tabelle 13-95: Allgemeine Stoffdaten von Tetrahydrofuran (THF) [89,130,131]

Chemische Summenformel	C_4H_8O	
CAS-Nummer	109-99-9	
Molare Masse	72,106 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	0,8892 [g/cm ³]	
Gefahrstoffkennzeichnung	leicht entzündlich, reizend	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit	vollständig mischbar	
Siedepunkt (1.013 bar)	65,81 [°C]	
Dampfdruck (20°C)	173 [hPa]	

Wasserstoffperoxid-Lösung H_2O_2

Tabelle 13-96: Allgemeine Stoffdaten von Wasserstoffperoxid [89,130,131]

Chemische Summenformel	H_2O_2	
CAS-Nummer**	7722-84-1	
Molare Masse	34,02 [g/mol]	
Dichte (20 °C)	1,45 [g/cm ³]	
Gefahrenstoffkennzeichnung	ätzend, brandfördernd	
Aggregatzustand	flüssig	
Löslichkeit	vollständig mischbar	
Siedepunkt (1.013 bar)	107 [°C] (30 %ige Lösung)	
Dampfdruck (20°C)	1,9 [hPa]	

Anhang D: Fließschema Pilotanlage

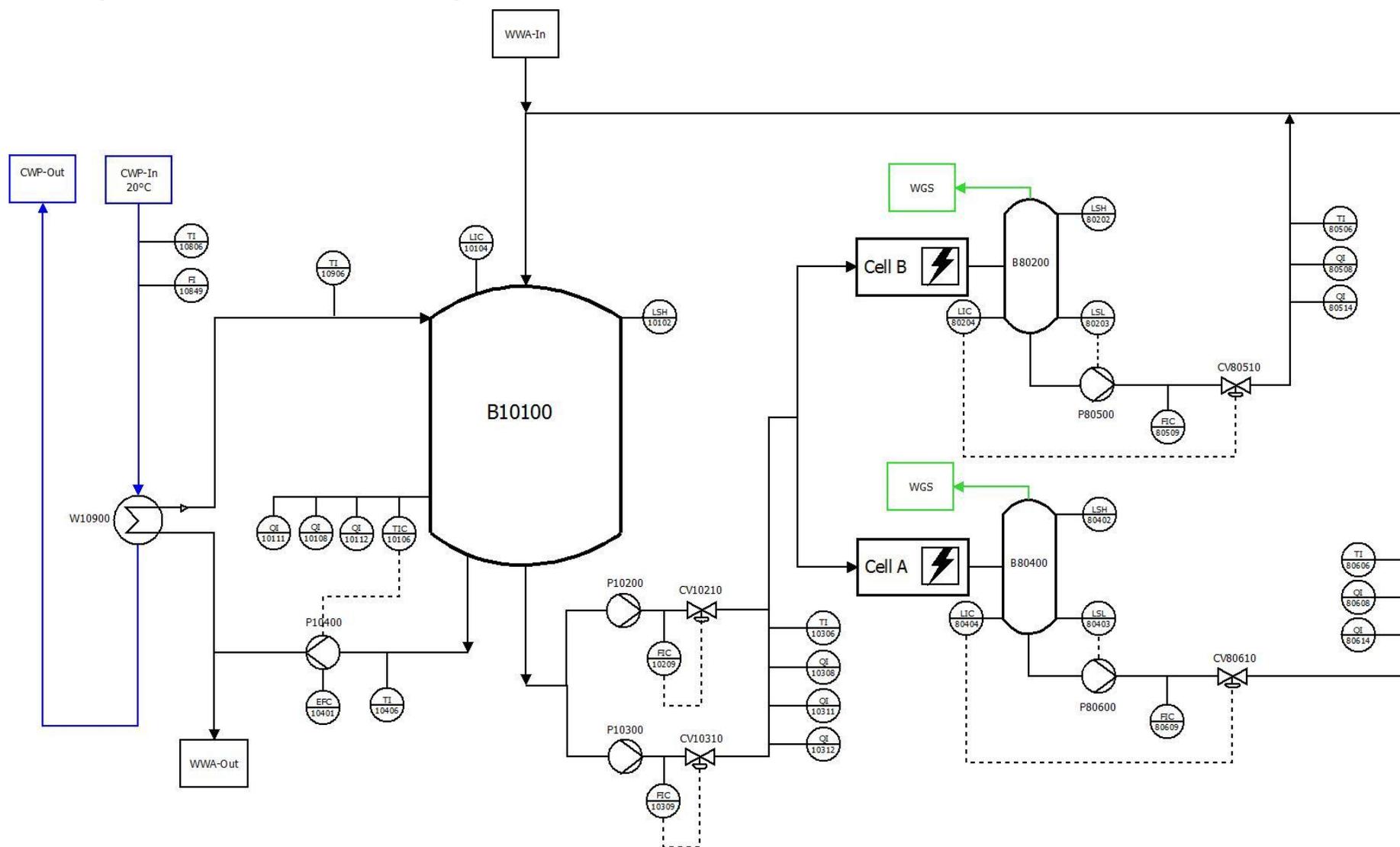


Abbildung 13-1: Fließschema Pilotanlage [32,33]

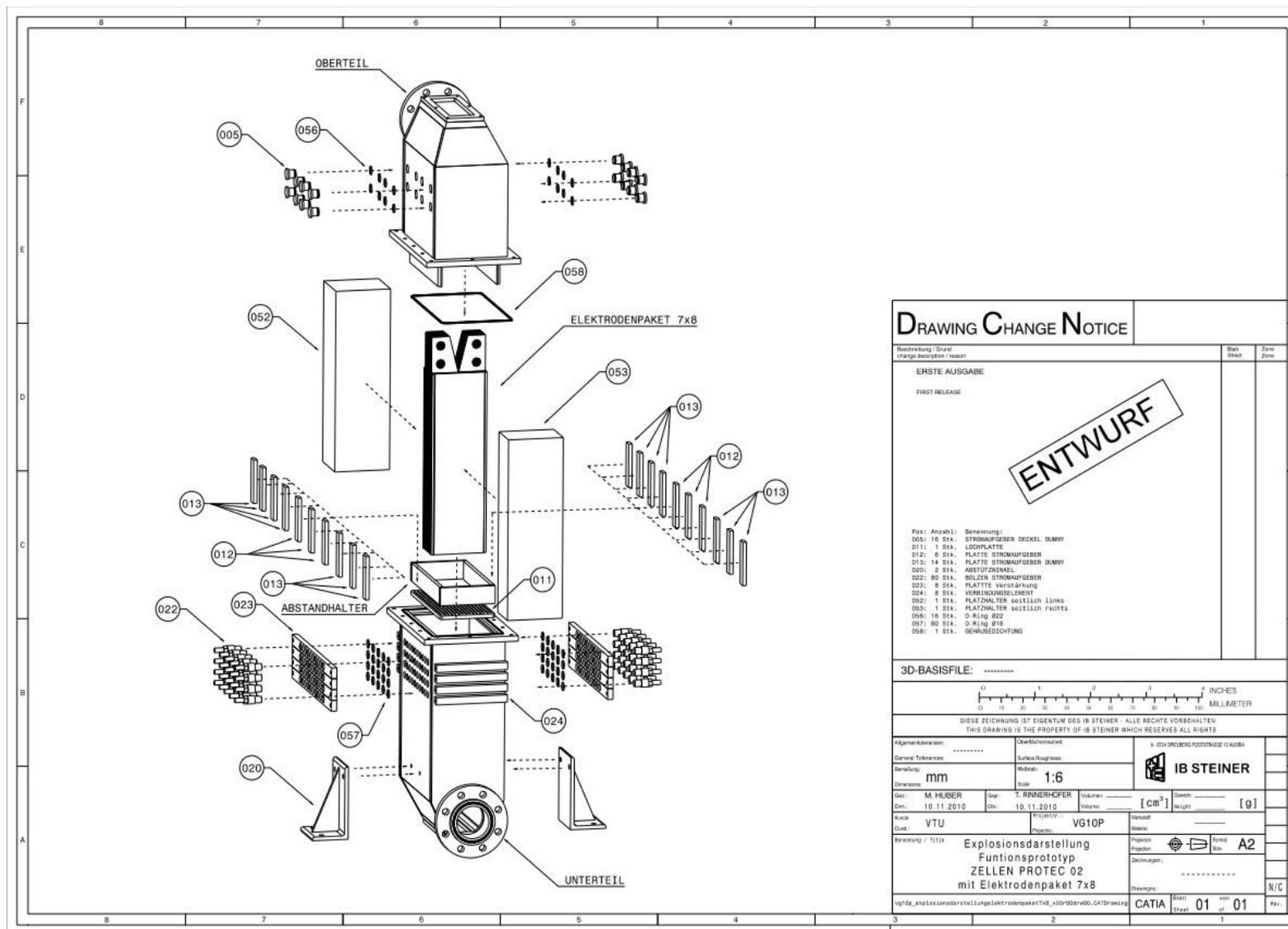


Abbildung 13-2: Explosionszeichnung: Zelle seitliche Kontaktierung

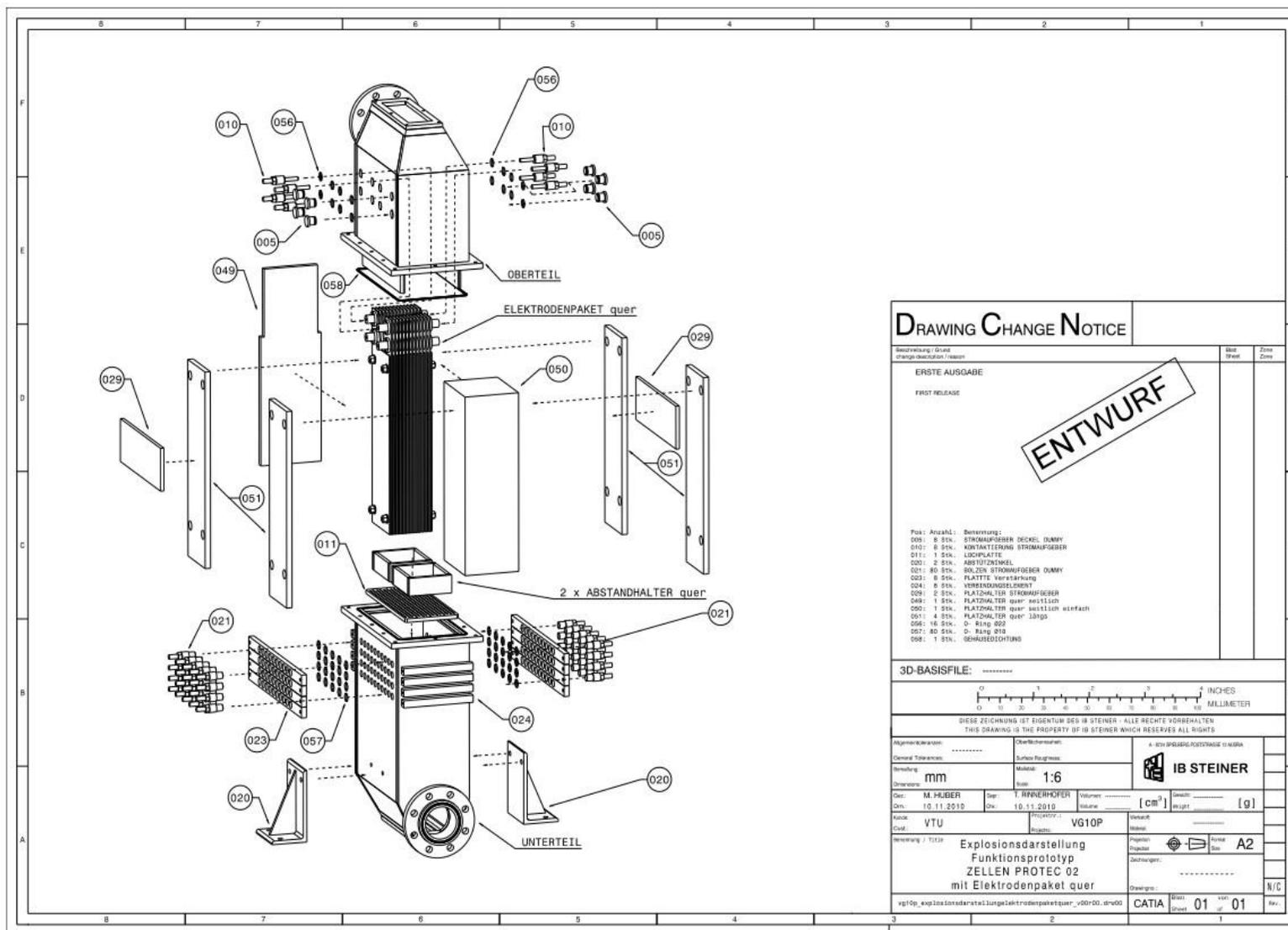


Abbildung 13-3: Explosionszeichnung: Zelle Kopfkontaktierung